

N° d'ordre : 2664

THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR
Silvia MARCÉN MURILLO

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Photomagnétisme de complexes du Fe(II) à ligands polydentés. Enrichissement d'une base de données.

Soutenue le 20 Mars 2003

Après avis de :

M. K. NAKATANI	Professeur, <i>Ecole Normale Supérieure de Cachan</i>	Rapporteur
M. C. MINGOTAUD	Chargé de Recherche, <i>Université Paul Sabatier</i>	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. A. DEI	Professeur, <i>Université de Florence</i>	
M. J. ETOURNEAU	Professeur, <i>ICMCB</i>	Président
M. J.-F. LÉTARD	Chargé de Recherche, <i>ICMCB</i>	
M. C. MINGOTAUD	Chargé de Recherche, <i>Université Paul Sabatier de Toulouse</i>	Rapporteur
M. K. NAKATANI	Professeur, <i>Ecole Normale Supérieure de Cachan</i>	Rapporteur
M. F. VARRET	Professeur, <i>Université de Versailles</i>	

À mes parents

et au yayo

Ce manuscrit est le résultat de plus de trois ans de travail au sein du groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Pendant ces années, de nombreuses personnes ont contribué au développement de ces recherches, et je tiens ici à les remercier.

J'adresse mes premiers remerciements au Professeur Jean Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueillie au sein de son institut de recherche ainsi que pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je veux exprimer ma gratitude au Docteur Christophe Mingotaud de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et au Professeur Keitaro Nakatani de l'Ecole Supérieure de Cachan, qui ont examiné ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également le Professeur Andrea Dei de l'Université de Florence et le Professeur François Varret de l'Université de Versailles, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Cette thèse a été financée par le réseau TMR (Training and Mobility of Researchers), inscrite au projet TOSS (Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States). A cet égard, je tiens à remercier le Professeur P. Gütllich, coordinateur du réseau TMR-TOSS, et le Professeur H. Goodwin pour les échanges scientifiques enrichissants.

Au cours de ces années, Jean-François Létard a guidé de façon efficace ce travail, qui doit beaucoup à son enthousiasme et à ses idées. Je tiens ici à lui exprimer ma sincère reconnaissance, et je veux, en particulier, remercier sa patience au cours des corrections de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier Christophe Mingotaud pour ses conseils ainsi que Eliane, Béatrice et Gemma, pour le temps partagé dans la salle de Langmuir-Blodgett. Je garde un très bon souvenir de cette étape au CRPP.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de m'initier au monde de l'Optique Non Linéaire grâce à une collaboration avec Eric Freysz du CPMOH de Bordeaux. Je tiens à le remercier pour l'ensemble des connaissances qu'il m'a transmises. Le temps passé avec Inma Ratera a été très agréable.

Des échanges scientifiques intéressants ont eu lieu avec Azzedine Bousseksou et Gabor Molnar de l'Université de Toulouse, et je tiens ici à les remercier.

Je veux adresser un grand merci à Victoria Money, de l'Université de Durham, pour son bref séjour à Bordeaux si enrichissant pour ce travail. Mes remerciements s'étendent à Judith Howard et M. Halcrow.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes de l'ICMCB qui m'ont gentiment apporté leur aide, comme Dominique Denux, Léopold Fournès, Alain Wattiaux, Eric Lebraud, Pierre Durand et Stéphane Toulain.

Au sein du groupe des Sciences Moléculaires, je dois remercier la contribution particulière à ce travail de Laurence et Guillaume ainsi que l'aide d'Olivier. Je remercie également Lollita, pour le temps passé ensemble. Merci à Philippe, pour toute son aide, ses conseils et sa façon d'être. Merci à Nathalie pour son soutien et son aide, pour les corrections du français, et bien sûr pour son accueil. Merci à Sandie et ses aller-retour ; à Inhar, animateur du repas, *eskerrik asko* ; à Jose pour les « minutes » passées ensemble ; à Matthieu pour ses aventures drôles. Merci à Oscar pour plein, plein de choses. Enfin, j'ai eu le plaisir de faire connaissance d'un grand nombre de personnes au sein du groupe, que je ne cite pas mais que je remercie vivement.

Beaucoup de gens ont contribué à rendre plus agréable mon séjour à Bordeaux. Mes souvenirs seront liés à Beatriz, Víctor (y María), Ted, Miguel, Esther (et les supercritiques), Marco, Inma, Niclas, Fabienne... et bien sur à Gemma, qui m'a accueillie dans son « château » (merci à son cousin aussi) et à Maurizio ; j'ai partagé des très bons moments avec eux. Clin d'œil au cinéma français, aux marchés de Pessac et Talence et à Wall Street Institute.

Je ne sais pas comment remercier tout le soutien que j'ai reçu de mes amis de Zaragoza. Leurs courriers électroniques encourageants et leurs visites fréquentes et gaies, ont rendu plus faciles mes jours à Bordeaux. *Tan lejos y tan cerca, muchas gracias a todos.*

J'adresse un merci très spécial à Matthias, pour son soutien et ses sages conseils, *vielen dank*.

Même de loin j'ai toujours eu mes parents à mes côtés. Grâce à « Europa 15 » ils ont réussi à me rendre dépendante de leurs appels téléphoniques pendant mon séjour en France. Je veux les remercier ici de leur soutien inconditionnel ainsi que mon frère qui, à sa façon originale, était là aussi.

Table des matières

Abréviations	11
Introducción General	13
Introduction Générale	17
PARTIE I - Rappels sur la transition de spin thermique et photo-induite	
I.1 - Introduction	23
I.2 - Transition de spin thermique	25
I.2.1 - Transition de spin et champ de ligand	25
I.2.2 - Notion de coopérativité	27
I.2.3 - Approche thermodynamique	29
I.2.4 - Coopérativité et ingénierie moléculaire	31
I.3 - Transition de spin photo-induite	33
I.3.1 - Effet LD-LISC	33
I.3.2 - Effet LIESST	34
I.3.3 - Processus de relaxation	36
I.3.3.1 - Systèmes dits peu coopératifs	36
I.3.3.2 - Systèmes coopératifs	36
I.3.4 - Régime basse température	39
I.4 - Base de données : le T(LIESST)	43
I.4.1 - Le principe	43
I.4.1.1 - Expérience type	43
I.4.1.2 - Signification du T(LIESST)	44
I.4.1.3 - Différents comportements observés	45
I.4.1.4 - Simulation d'une expérience	47
I.4.2 - Base de données T(LIESST)	49
I.4.3 - Remarques et objectifs	50
I.5 - Bibliographie	51

PARTIE II - Propriétés magnétiques et photomagnétiques de complexes du Fe(II)

II.1 - Introduction	57
II.2 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)	59
II.2.1 - Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)	59
II.2.2 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec X = Cl, Br et I	60
II.2.2.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique	60
II.2.2.2 - Etude structurale	62
II.2.2.3 - Caractérisation par réflectivité optique	64
II.2.2.4 - Propriétés magnétiques	65
II.2.2.5 - Propriétés photomagnétiques	66
II.2.3 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec X = NCSe, NCS et N(CN) ₂	70
II.2.3.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique	70
II.2.3.2 - Propriétés magnétiques et caractérisation par réflectivité optique	71
II.2.3.3 - Propriétés photomagnétiques	73
II.2.4 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec X = BF ₄ , PF ₆ , CF ₃ SO ₃ et CH ₃ SO ₃	75
II.2.4.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique	75
II.2.4.2 - Caractérisation par réflectivité optique et propriétés magnétiques	77
II.2.4.3 - Propriétés photomagnétiques	81
II.2.5 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec X = ns, n ₂ s et bs	85
II.2.5.1 - Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec n = 2, 0	85
II.2.5.2 - Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](n_2s) \cdot \text{solv}$	86
II.2.5.3 - Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](ns)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$ avec n=4, m=1 et n=m=0	87
II.2.6 - Expériences de refroidissement rapide	89
II.3 - Existence des droites T(LIESST) vs T_{1/2}	92
II.3.1 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)	92
II.3.2 - Extension aux analogues du bleu de Prusse	93
II.3.3 - Relation T(LIESST)/T _{1/2}	95
II.4 - Identification des paramètres influant sur T₀	96
II.4.1 - Influence de la coopérativité	96
II.4.2 - Contribution électronique du ligand	99
II.4.3 - Paramètres structuraux	99
II.4.3.1 - Dilatation/contraction de la sphère de coordination	99
II.4.3.2 - Distorsion angulaire de la sphère de coordination	103
II.4.4 - Nature de la sphère de coordination	103
II.5 - Conclusion	105
II.6 - Bibliographie	107

PARTIE III - Complexes de Fe(II) à base de ligands polydentes	
III.1 - Introduction	111
III.2 - Autres complexes du Fe(II) à base de ligands tridentes	112
III.2.1 - Famille du 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)-pyridine (bzimpy)	112
III.2.1.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique	112
III.2.1.2 - Propriétés magnétiques	115
III.2.1.3 - Résultats préliminaires concernant l'effet LIESST	117
III.2.2 - Famille du 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (paptH)	118
III.2.2.1 - Synthèse du paptH	118
III.2.2.2 - Synthèse et analyse thermogravimétrique des complexes	119
III.2.2.3 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques	121
III.2.3 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyrazine et 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine	122
III.2.4 - Discussion	123
III.3 - Complexes du Fe (II) et ligands macrocycles	126
III.3.1 - Introduction	126
III.3.2 - Synthèse et caractérisation physico-chimique	126
III.3.1.1 - Macrocycle L ¹	126
III.3.1.2 - Macrocycle L ²	129
III.3.1.2 - Macrocycle L ³	130
III.3.3 - Remarques	133
III.4 - Conclusion	135
III.5 - Bibliographie	136
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	139
ANNEXES	
1 - Techniques expérimentales	147
2 - Analyses centésimales	149
3 - Données magnétiques et photomagnétiques	151
4 - Données cristallographiques	155
PUBLICATIONS	177

Abréviations

abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole
bipy = 2,2'-bipyridine
bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine
bpp1 = 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine
bpp2 = 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyrazine
bpym = 2,2'-bipyrimidine
bs = benzène sulphonate
bt = 2,2'-bi-2-thiazoline
btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole
bzimpy = 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine
entz = (tétrazole-1-yl)éthane
d = doublet
DMSO = diméthylsulfoxyde
dppen = cis-1,2-bis(di-phénylphosphino)éthylène
H₂B(pz)₂ = dihydrobis(1-pyrazolyl) borate
Hpap = 2-hydroxyphényl-(N-2' pyridylméthylène)
Htrz = 4H-1,2,4-triazole
IR = infrarouge
LD-LISC = Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST = Light-Induced Excited Spin State Trapping
LITH = Light-Induced Thermal Hysteresis
m = multiplet
n2s = naphtalène-1,5-disulfonate
ns = α -naphtalène sulfonate
opdp = o-phénylène bis(diphénylphosphine)
2-pic = 2-picolylamine
ptdp = phénylène tétra(diphénylphosphine)
phen = 1,10-phénanthroline
ptz = 1-propyl-tétrazole
paptH = 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole
PM-AzA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(phénylazo)aniline
PM-FIA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(2-amino)fluorène
PM-PEA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline
PM-BiA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-aminobiphényle
PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-amino-diphénylméthane
ppm = parties par million
py = pyridine
Rdt = rendement

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

s = singulet

t = triplet

tap = 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

trz = 1,2,4 triazolato

TS = Transition de Spin

ZFS = Zero Field Splitting

Introducción general

A lo largo de la última década, el interés generado por los materiales que poseen una o más propiedades aplicables a dispositivos no ha dejado de crecer. Este entusiasmo se debe, en gran parte, al desarrollo de las comunicaciones y a la continua disminución del tamaño de los componentes electrónicos. Los dispositivos basados en moléculas ofrecen amplias perspectivas en cuanto a selectividad y sensibilidad, y una de las funciones a reproducir es la de un interruptor binario. Esta propiedad puede obtenerse a partir de sistemas biestables en los que la conmutación molecular se produce entre dos estados diferentes de una forma reversible y detectable, como consecuencia de una perturbación exterior. En estos sistemas es posible inscribir o borrar una información por el simple paso de un estado al otro.

Dentro de este contexto, el fenómeno de la transición de espín (TS) presenta las características ideales para la inscripción térmica y/u óptica de la información. La transición del estado de espín se provoca mediante una perturbación como la temperatura, la luz, la presión y/o el campo magnético. El sistema cambia su estado magnético y, en algunos casos, también el color. Cuando el sistema es cooperativo la TS se acompaña de una histéresis térmica y por lo tanto de un efecto memoria.

El propósito de este trabajo ha sido estudiar la inscripción óptica en materiales de transición de espín, conocida como efecto LIESST (Light-Induced Excited Spin State Change). La principal ventaja de la inscripción óptica es su rapidez y localización, mientras que la primera limitación concierne el dominio de aplicación, situado exclusivamente a baja temperatura.

Este manuscrito está estructurado en tres partes. La primera comenzará presentando, de manera general, el fenómeno de transición de espín térmica. Seguidamente la TS fotoinducida por efecto LIESST se expondrá de forma detallada. Se introducirá asimismo el concepto de temperatura límite de foto-inscripción o $T(\text{LIESST})$, y los trabajos existentes en torno a una base de datos y al establecimiento de la relación $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$.

La segunda parte estará dedicada al estudio de una serie de complejos de transición de espín del tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ donde L es el ligando tridentado $\text{bpp} = 2,6\text{-bis}(\text{pirazol-3-il})\text{piridina}$. Se describirá la preparación de estos compuestos así como sus propiedades magnéticas y fotomagnéticas, poniendo una atención especial a los grados de solvatación. Los resultados obtenidos serán incorporados a la base de datos $T(\text{LIESST})\text{-}T_{1/2}$, analizando a continuación la existencia de las rectas de ecuación $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$. Finalmente se analizará la influencia que sobre $T(\text{LIESST})$ y $T_{1/2}$ ejercen factores como la cooperatividad, la contribución electrónica del ligando, la variación de la distancia Fe-N durante la TS o la deformación del octaedro.

En la tercera parte de esta memoria se presentarán la síntesis y los estudios preliminares de distintos complejos basados en ligandos tridentados de estructura similar a la del bpp. La posición de los puntos T(LIESST)- $T_{1/2}$ generados será discutida. Seguidamente se expondrá el estudio de algunos complejos de Fe(II) y ligandos macrocíclicos. Finalmente la importancia de la esfera de coordinación sobre las propiedades magnéticas de los compuestos será analizada.

El trabajo concluirá con una síntesis de las principales informaciones obtenidas de las que se extraerán interesantes perspectivas de futuro.

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, l'intérêt pour les matériaux moléculaires possédant une ou plusieurs propriétés utilisables dans des dispositifs n'a pas cessé de croître. Cet engouement est en large partie le résultat du développement des moyens de communication et de la constante réduction de la taille des composants électroniques. Les dispositifs à base de molécules offrent d'énormes perspectives en terme de sensibilité et de sélectivité. Une des premières fonctions à reproduire est celle de l'interrupteur binaire. Cette propriété peut être obtenue à partir des systèmes bistables dans lesquels la commutation moléculaire se produit entre deux états différents, de façon réversible et détectable, par action d'une perturbation extérieure. Il est alors possible d'inscrire ou d'effacer une information par simple passage d'un état à l'autre.

Dans ce contexte, le phénomène de transition de spin (TS) offre des caractéristiques idéales pour l'adressage d'information par voie thermique et/ou optique. Le processus de transition de spin peut être provoqué par une perturbation telle que la température, la lumière, la pression et/ou le champ magnétique. Le système change d'état magnétique et, dans certains cas, également de couleur. Enfin, lorsque le système est coopératif, la TS s'accompagne d'une hystérésis thermique et donc d'un effet mémoire.

Au cours de ce travail, nous avons plus précisément étudié l'inscription par voie optique dans des matériaux à transition de spin via l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). L'avantage majeur de l'adressage optique est sa rapidité et sa localisation, alors que la principale limitation concerne le domaine d'application situé exclusivement à basse température.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée tout d'abord à une présentation du phénomène de transition de spin thermique. La transition de spin photo-induite par effet LIESST sera ensuite abordée en détail. Dans un second temps, le concept de température limite de photo-inscription, $T(\text{LIESST})$, sera introduit et divers travaux concernant la construction d'une base de données ainsi que l'établissement de la relation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ seront rapportés.

La deuxième partie sera dédiée à l'étude d'une série de complexes à transition de spin de type $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ où L est le ligand tridenté $\text{bpp} = 2,6\text{-bis(pyrazol-3-yl)pyridine}$. La préparation de ces composés et leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques seront décrites, en portant une attention toute particulière aux degrés de solvation. Les résultats obtenus seront incorporés à la base de données $T(\text{LIESST})\text{-}T_{1/2}$ et l'existence des droites

$T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ sera analysée. Enfin, nous analyserons l'influence sur $T(\text{LIESST})$ et T_0 de facteurs tels que la coopérativité, la contribution électronique du ligand, la variation de la distance Fe-N lors de la TS ou la déformation de l'octaèdre.

Dans la troisième partie nous présenterons la synthèse et l'étude préliminaire des propriétés magnétiques et photomagnétiques de divers complexes à base de ligands tridentes proches du bpp. La position des points $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$ obtenus sera discutée. Nous aborderons également l'étude de quelques complexes contenant un ligand macrocyclique. Le rôle de la sphère de coordination sur les propriétés magnétiques des complexes sera tout particulièrement discuté.

Nous concluons ce travail en rappelant les principales informations obtenues et en dégageant quelques perspectives de recherche.

PARTIE I

Rappels sur la transition de spin thermique et photo-induite

I.1 – Introduction	23
I.2 – Transition de spin thermique	25
I.3 – Transition de spin photo-induite	33
I.4 – Base de données : le T(LIESST)	43
I.5 – Bibliographie	51

I.1 - Introduction

La première expérience décrivant le phénomène de transition de spin fut rapportée par Cambi et Szegö en 1931.^[1] Ces auteurs avaient constaté un *comportement magnétique anormal* dans une série de complexes du Fe(III) tris(dithiocarbamate). Toutefois, ce n'est réellement qu'en 1956 que la notion d'*équilibre de spin* fut évoquée.^[2] En 1959, Ballhausen et Liehr justifient l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordonnés du Ni(II) en évoquant l'écart énergétique des niveaux singulet et triplet.^[3] Ils prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite sous l'effet de la température par peuplement de Boltzmann de l'état triplet. Cette conversion thermique est vérifiée en 1961 sur le composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]_2$ par un suivi du moment magnétique en fonction de la température.^[4]

Le premier composé à transition de spin (TS) du Fe(II), $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10-phénanthroline), fut découvert en 1964.^[5] La notion de croisement de spin (spin crossover) fut également introduite au cours de cette même année.^[6] Un changement de spin est proposé lorsque le champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d. Aujourd'hui, le phénomène de transition de spin a été décrit dans de nombreux composés. De façon générale, il est observé pour les composés de coordination dont l'ion métallique appartient à la première série des métaux de transition avec une configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$. Dans le cas de symétrie moléculaire inférieure au groupe d'espace O_h , le phénomène peut être également observé pour des ions métalliques avec une configuration $3d^8$. Les conditions pour observer une TS sont évidemment dépendantes de la nature de l'ion métallique. La majeure partie des études concerne les ions fer(II),^[7,8] fer(III),^[1,6] et cobalt(II).^[9] Occasionnellement, des complexes à base de cobalt(III),^[10] manganèse(II),^[11] manganèse(III),^[12] chrome(II),^[13] et nickel(II)^[14] peuvent présenter une transition de spin. L'importance des complexes à base de Fe(II) dans le domaine de la transition de spin peut être diversement justifiée.

L'une des premières raisons concerne la réponse magnétique des deux états de spin. La transition de spin des complexes octaédriques du Fe(II) met en jeu un état paramagnétique (haut spin, HS) et un état diamagnétique (bas spin, BS) avec une variation totale de spin égale à deux. Les TS du Fe(II) sont donc plus faciles à identifier que celles des autres ions $3d^4$, $3d^5$ et $3d^7$, ayant lieu entre deux états paramagnétiques. Par ailleurs, la modification d'un signal, dia/paramagnétique, présente un grand intérêt en terme d'électronique moléculaire. Une opération logique de type binaire 0-1 peut être exécutée à l'échelle moléculaire.

Un autre atout des composés du Fe(II) est la présence de TS discontinues avec hystérésis thermique. Une telle propriété, attribuée à la présence de fortes interactions au sein

du matériau (coopérativité), est très importante pour le stockage d'information. Divers travaux ont été rapportés afin de modifier la largeur de l'hystérésis, les températures de TS, et le caractère abrupt.^[15] Cette notion de coopérativité sera plus amplement détaillée dans la partie I.2.2.

Une troisième raison expliquant le nombre important d'études réalisées sur les composés du Fe(II) est liée au photomagnétisme. Dès 1984, il a été rapportée l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). La commutation optique réversible (selon la longueur d'onde) avec une faible fatigabilité en phase solide est une propriété très prometteuse en électronique moléculaire. Le chapitre I.3 sera consacré à la présentation des différents processus photo-induits des composés du Fe(II).^[16]

Enfin, l'essor des composés à TS du Fe(II) est à associer au développement de la spectroscopie Mössbauer,^[17] technique de caractérisation idéale pour ces édifices moléculaires. Aujourd'hui, l'étude d'un complexe est devenue un champ de recherche pluridisciplinaire, combinant caractérisation structurale, mesures de susceptibilité magnétique, spectroscopies Raman, infrarouge et UV-visible, et capacité calorifique. Au fil des années une véritable école européenne s'est créée impliquant des chimistes, des physico-chimistes, des physiciens et des théoriciens. Notons à cet égard, les contributions importantes des professeurs P. Gülich (Mainz, Allemagne), A. Hauser, (Genève, Suisse), J.A. Real (Valence, Espagne) et F. Varret (Versailles, France).

I.2 - Transition de spin thermique

I.2.1 - Transition de spin et champ de ligand

Aujourd'hui, le phénomène de TS a été rapporté pour de nombreux complexes à base de Fe(II). Nous savons, par exemple, qu'il est indispensable que le métal se trouve en symétrie octaédrique ou quasi-octaédrique pour qu'une TS soit observée. Par ailleurs, le métal doit être si possible dans un environnement de type FeN_6 avec des ligands azotés tels que la pyridine,^[18] les diimines (1,10-phénanthroline,^[5,8,19] 2,2'-bipyridine,^[8] 2-picolylamine^[8]...), ou divers hétérocycles (pyrazole,^[20] thiazole,^[8] imidazole,^[21] benzimidazole,^[22] isoxazole,^[23] tétrazole,^[24] triazole^[25]...). Parfois des environnements de type FeN_4O_2 ,^[26] FeN_3O_2 ^[27] peuvent également conduire au phénomène de TS. Tout ceci est à relier à la théorie du champ de ligand.

A l'état d'ion libre, l'élément Fe(II) présente cinq orbitales d dégénérées. En environnement octaédrique, la dégénérescence est levée pour former deux niveaux. Trois orbitales d appartiennent au niveau t_{2g} , de plus basse énergie, et deux orbitales définissent le niveau e_g . L'écart énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g est noté $10Dq$ (Δ_0), paramètre directement relié à la force du champ de ligand. Les 6 électrons de l'ion Fe(II) peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Figure I.1) en fonction de $10Dq$.

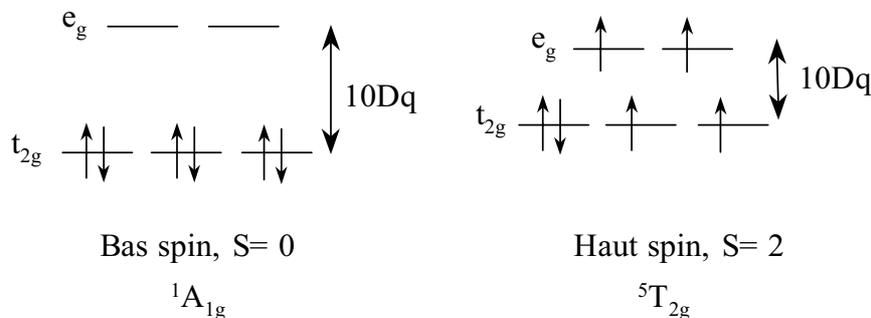


Figure I.1 : Représentation des deux configurations de spin de l'ion Fe(II), BS et HS.

Dans le cas des ligands exerçant une faible influence sur les orbitales du métal, l'écart $10Dq$ (Δ_0) est plus faible que l'énergie d'appariement. Les électrons sont répartis sur les orbitales d suivant la règle de Hund ; il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant S est égal à 2. C'est l'état **haut-spin (HS, ${}^5T_{2g}$)**, paramagnétique. Le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est l'exemple d'un état HS à toute température. Dans ce système, l'ion Fe(II) est entouré de six ligands faibles conduisant à un environnement octaédrique FeO_6 . Le champ cristallin est estimé à $10Dq^{\text{HS}} = 10400 \text{ cm}^{-1}$.^[28]

Lorsque les ligands influencent fortement les orbitales du métal, la règle de Hund n'est plus respectée. La répulsion électronique totale des électrons est inférieure à l'énergie de séparation des niveaux t_{2g} et e_g et les 6 électrons occupent les trois orbitales de plus basse énergie (t_{2g}). Les électrons sont alors appariés et la résultante de spin électronique est nulle. C'est l'état **bas-spin (BS, $^1A_{1g}$)**, diamagnétique. Le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'exemple d'un état BS à toute température.^[28] L'ion Fe(II) est coordiné par un ligand fort et le champ cristallin est $10Dq^{\text{BS}} = 33000 \text{ cm}^{-1}$.^[28]

Tableau I.1 : Champ cristallin associé aux états HS et BS du Fe(II).

	HS	HS \leftrightarrow BS	BS
$10Dq^{\text{HS}}(\text{cm}^{-1})$	<11000	~11500 - 12500	
$10Dq^{\text{BS}}(\text{cm}^{-1})$		~19000 - 21000	>21500

La Figure I.2 rapporte le diagramme de Tanabé-Sugano^[29] illustrant l'ensemble des termes spectroscopiques, ^{2S+1}L , d'un ion d^6 en environnement octaédrique en fonction du champ cristallin $10Dq$ (Δ_0). Le phénomène de TS, $^1A_g(t_{2g}^6) \leftrightarrow ^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$, est observé uniquement lorsque le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible (Tableau I.1). La différence d'énergie électronique entre l'état BS et l'état HS est en conséquence très faible.^[30,33] Toute perturbation extérieure capable de stabiliser un des deux états peut engendrer ainsi une modification de l'état de spin.

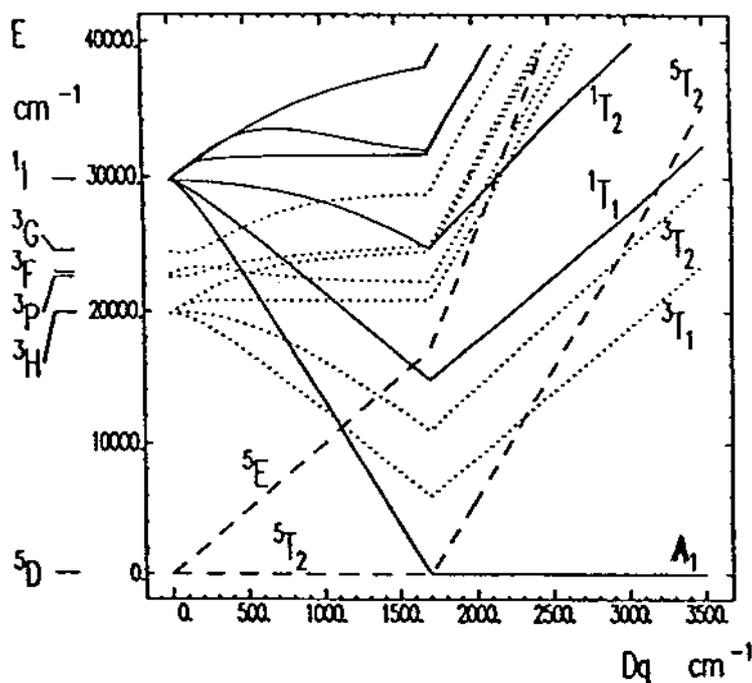


Figure I.2 : Diagramme de Tanabé-Sugano pour un ion d^6 dans une géométrie octaédrique (O_h).

La faible différence d'énergie entre une configuration BS et HS explique, en particulier, le nombre restreint de composés à transition de spin par rapport à l'ensemble des complexes de coordination du Fe(II). Ceci explique également qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant)^[21] bouleverse totalement, dans certains cas, les propriétés magnétiques. L'élaboration d'un nouveau composé à TS est en conséquence très subtile et divers paramètres sont souvent incontrôlables.

I.2.2 - Notion de coopérativité

Au fil des années, le phénomène de TS a été décrit aussi bien en phase liquide qu'en phase solide. En phase liquide, la modification de l'état de spin en fonction d'une perturbation extérieure (température) est toujours graduelle. On parle alors de *conversion de spin* : l'évolution de la fraction HS (γ_{HS}) en fonction de la température suit une loi de Boltzmann. En phase solide, divers comportements ont été décrits. La Figure I.3 présente les cinq grandes classes de comportements communément rencontrés.

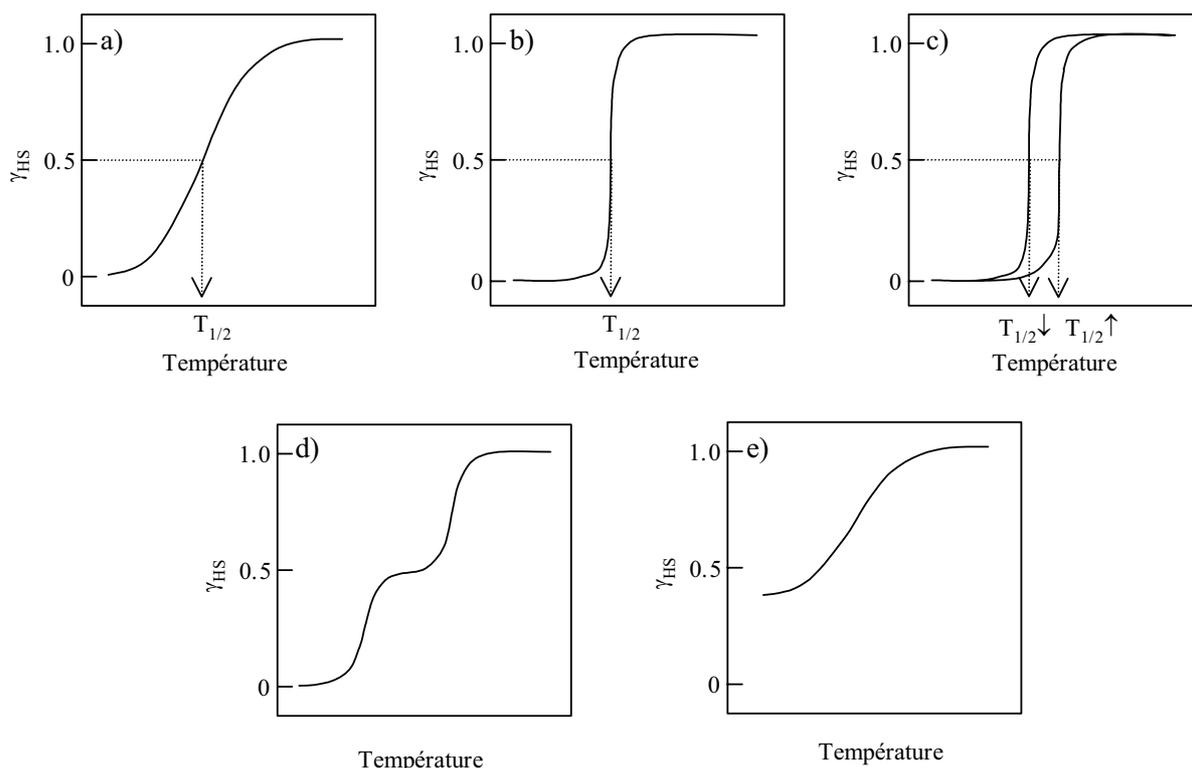


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température : a) graduelle ; b) abrupte (transition en moins de 10 K) ; c) abrupte avec hystérésis ; d) en deux étapes, plus ou moins abruptes, parfois avec hystérésis ; e) incomplète.

La Figure I.3-a représente une TS graduelle, correspondant aux composés dont les ions Fe(II) sont en faible interaction. Ceci est généralement rencontré pour des systèmes fortement dilués avec un deuxième métal de transition, ou dans le cas de ligands très encombrants

induisant soit un désordre, soit un éloignement des ions Fe(II). Chaque centre Fe(II) subit le phénomène de TS indépendamment de son voisin.

La Figure I.3-b montre une transition de spin abrupte, observée pour des composés beaucoup plus coopératifs. La première transition de spin de ce type a été découverte par Baker et coll. en 1964 sur les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ où phen = 1,10-phénanthroline et bipy = 2,2'-bipyridine.^[5] A titre d'exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition abrupte autour de 176 K avec une hystérésis de l'ordre de 1 K. Citons comme autres exemples, les TS abruptes des composés $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{py}$ (bpym = 2,2-bipyrimidine et py = pyridine),^[18a] $[\text{Fe}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_2\text{phen}]$ ($\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = dihydrobis(1-pyrazolyl)borate)^[31] et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-BiA = N-(2-pyridylméthylène)aminobiphényle).^[32] Ainsi, dans des composés comme $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[5,33] et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$,^[32] 80 à 90% de la transition de spin est observé sur un intervalle de 1 à 3 K.

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérésis thermique (Figure I.3-c). La première hystérésis a été rapportée par König et Ritter en 1976 pour le complexe $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$.^[34] Ce comportement est déterminant et confère au matériau son principal intérêt dans le stockage d'information. De façon générale, la présence d'une hystérésis peut être associée soit à un changement de phase cristallographique, soit à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau. Dans ce dernier cas, le système est dit fortement coopératif (cf I.2.3 et I.2.4).

La quatrième classe de transition de spin est schématisée par la Figure I.3-d. La première description d'une TS en deux étapes est celle du composé mononucléaire $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic = 2-picolylamine).^[35] Le plateau à demi-transition a été attribué aux interactions à courte portée. Une TS en deux étapes a également été décrite dans la série des dinucléaires $[\{\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2\}_2(\text{bpym})]$ (L = 2,2'-bithiazoline (bt) ou 2,2'-bipyrimidine (bpym) et X = S, Se).^[36] La présence de deux sites de coordination par molécule est à l'origine de ce phénomène.

La dernière classe est celle des TS incomplètes (Figure I.3-e). Dans certaines conditions, ce comportement peut être rapproché au point d'iso-énergie entre les états HS et BS.^[37] Les cinétiques de TS à basse température sont suffisamment lentes pour qu'un phénomène de "spin freezing" soit observé. Dans ce cas, l'augmentation de la pression permet le passage à une TS complète. Signalons à cet égard, les études de pression réalisées par l'équipe de Gütlich illustrant parfaitement le passage d'une TS incomplète à une TS complète par augmentation de la pression.^[38] Ce phénomène de TS incomplète peut être également observé dans le cas de complexes possédant différents sites métalliques. Ainsi, certains sites subissent une TS et d'autres restent HS sur tout l'intervalle de température. En conséquence, un fort résidu HS est enregistré à basse température.

I.2.3 - Approche thermodynamique

Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces, BS et HS, régi par la variation d'enthalpie libre ΔG (équation I.1). ΔH et ΔS sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.1})$$

La variation d'enthalpie ΔH peut être, en première approximation, directement reliée à la contribution électronique ΔH_{el} [8,19b] estimée à 1000 cm^{-1} . La variation d'entropie ΔS , quant à elle, généralement comprise entre 48 et $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, [39] se décompose en une contribution électronique (ΔS_{el}) et vibrationnelle (ΔS_{vib}). La contribution électronique représente environ 30% de l'entropie totale. Les 70% restant sont majoritairement liés à la contribution vibrationnelle intramoléculaire (élongation fer–ligand, déformation N–Fe–N). [40] Les modes vibrationnels intermoléculaires sont, en effet, souvent négligeables.

Comme la sphère de coordination de l'état BS est plus régulière que celle de l'état HS, la transition BS \rightarrow HS d'une molécule s'accompagne toujours d'une augmentation de l'entropie. La température d'équilibre $T_{1/2}$ définit la situation où il y a autant de molécules BS que de molécules HS ($\Delta G = 0$ et $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$). Au-dessous de $T_{1/2}$, $\Delta H > T\Delta S$ ($\Delta G > 0$), le facteur enthalpie domine et l'état BS est le plus stable. Au-dessus de $T_{1/2}$, $\Delta H < T\Delta S$ ($\Delta G < 0$), le facteur entropie domine et l'état HS est le plus stable. Ainsi, l'accroissement de la température favorise l'état HS. Le processus de TS se trouve, en quelque sorte, gouverné par l'entropie. [39]

Au fil des années, divers modèles ont été introduits. Le modèle macroscopique de Slichter et Drickamer [41] se retrouve impliqué dans un grand nombre d'approches. Il considère une répartition aléatoire de molécules HS et BS dans un solide. L'enthalpie libre du système, plus ou moins en interaction, s'exprime selon l'équation I.2. Γ représente la constante d'interaction intermoléculaire et S_{mix} ($= -R[\gamma_{\text{BS}}\ln(\gamma_{\text{BS}}) + \gamma_{\text{HS}}\ln(\gamma_{\text{HS}})]$) l'entropie de mélange d'une solution idéale de molécules BS et HS. L'expression I.3 est obtenue en prenant G_{BS} comme origine des énergies ($\Delta G = G_{\text{HS}} = \Delta H - T\Delta S$).

$$G = \gamma_{\text{BS}}G_{\text{BS}} + \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}} - TS_{\text{mix}} + \Gamma\gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}}) \quad (\text{I.2})$$

$$G = \gamma_{\text{HS}}\Delta H + \Gamma\gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}}) - RT \left[(1 - \gamma_{\text{HS}})\ln(1 - \gamma_{\text{HS}}) + \gamma_{\text{HS}}\ln(\gamma_{\text{HS}}) + \gamma_{\text{HS}}\frac{\Delta S}{R} \right] \quad (\text{I.3})$$

◆ Dans le cas limite où les interactions intermoléculaires sont absentes ($\Gamma = 0$), la condition d'équilibre du système, $(\partial G / \partial \gamma_{\text{HS}})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la fraction molaire d'espèce HS en fonction de la température (équation I.4).

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (\text{I.4})$$

La Figure I.4 représente la courbe γ_{HS} typique d'un système sans interaction intermoléculaire. La TS est graduelle et étendue sur une large gamme de température. On parle alors d'*équilibre de spin*.^[42] La valeur limite de la fraction molaire HS à haute température est $1/[1+\exp(-\Delta H/RT_{1/2})]$. Aux basses températures, cette valeur limite est égale à zéro. Comme nous l'avons déjà signalé, c'est le cas des systèmes avec les centres métalliques dilués (solution solide ou matrice polymère).

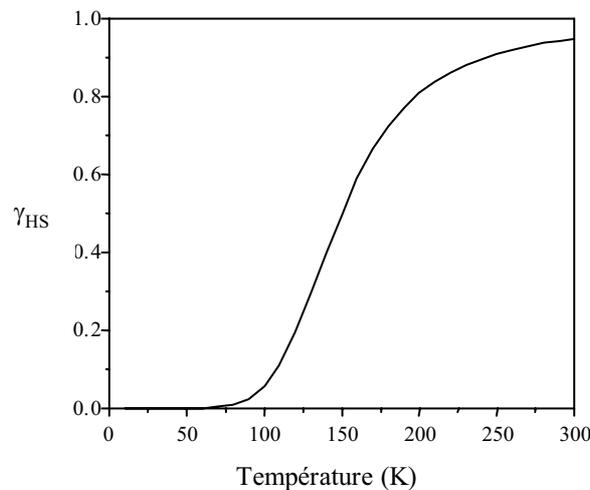


Figure I.4 : Variation de la fraction HS en fonction de la température dans un système sans interaction intermoléculaire avec $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 600$ cm⁻¹.

♦ Le deuxième cas concerne un système dont les interactions intermoléculaires sont non-négligeables. La condition d'équilibre, $(\partial G/\partial \gamma_{\text{HS}})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire en espèce HS (équation I.5). Cette représentation ne possède aucun sens physique mais présente l'avantage d'illustrer les différentes évolutions attendues de γ_{HS} en fonction de T et de Γ .

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}}\right) + \Delta S} \quad (\text{I.5})$$

La Figure I.5-a montre la variation de la température en fonction de la fraction molaire HS pour différentes valeurs du facteur de coopérativité Γ : inférieur à $2RT_{1/2}$ (transition de spin graduelle), égal à $2RT_{1/2}$ (TS abrupte) et $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (apparition d'hystérésis). La variation de l'énergie libre du système a été tracée en fonction de la fraction molaire HS à différentes températures pour le cas d'une coopérativité $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (Figure I.5-b). Le domaine de bistabilité se visualise en passant réversiblement de 138,3 à 157,5 K.

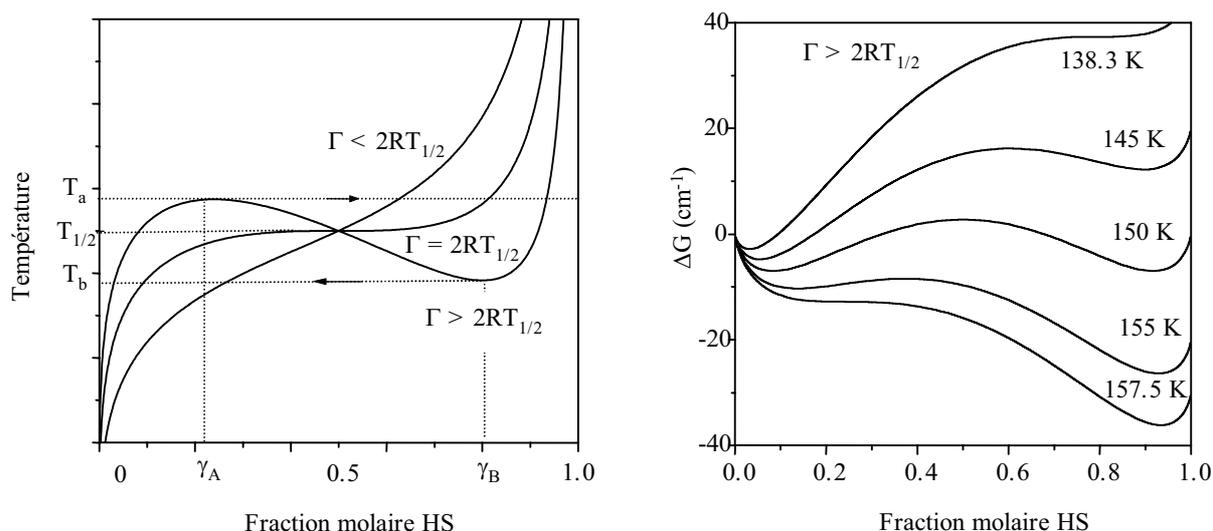


Figure I.5 : a) Variation de la température en fonction de la fraction molaire HS avec $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1} (< 2RT_{1/2})$, $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1} (= 2RT_{1/2})$ et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1} (> 2RT_{1/2})$;^[42] b) Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de la fraction molaire HS avec $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$.^[42]

I.2.4 - Coopérativité et ingénierie moléculaire

Aujourd'hui, le phénomène de TS a été observé et expliqué dans un grand nombre de composés. Toutefois, il est bien souvent hasardeux de prédire si un composé va présenter, d'une part, une transition de spin ou une conversion de spin et, d'autre part, de fortes interactions intra- et intermoléculaires. Diverses stratégies ont été proposées afin de renforcer les interactions entre ions Fe(II) et accroître la largeur de l'hystérésis thermique.

L'une des approches est d'utiliser l'énergie stabilisante apportée par l'organisation moléculaire en jouant sur la nature du ligand, et donc, sur la nature des interactions de type π - π entre cycles aromatiques et/ou de type hydrogène ou électrostatique. Dans certains cas, il en découle une cohésion au sein du réseau cristallin. Aujourd'hui, l'utilisation de ligands à fortes interactions π - π intermoléculaires a permis d'obtenir des édifices mononucléaires avec des hystérésis thermiques de plus de 40 K et divers exemples sont rapportés dans la littérature.^[20,43,44]

Une autre approche consiste à relier les atomes métalliques entre eux par des ponts chimiques. Le premier composé de ce type a été le système $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) décrit par Haasnoot.^[45] Ce composé présente une TS très abrupte ($T_{1/2}^{\uparrow} = 144,5 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 123,5 \text{ K}$) avec une hystérésis de 21 K. Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands btr dans un réseau bidimensionnel. Un autre exemple de systèmes polymériques est celui de la famille des $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{entz})_3\}_2]\text{X}_2$, $\text{N}(\text{entz})_3 = \text{tris}[(\text{tétrazole-1-yl})\text{éthane}]\text{amine}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$ et ClO_4^- .^[46] Des TS complètes et très abruptes avec des hystérésis d'une dizaine de degrés ont été décrites pour les dérivés avec les anions BF_4^- ($T_{1/2}^{\uparrow} = 176 \text{ K}$ et

$T_{1/2\downarrow} = 167$ K) et ClO_4^- ($T_{1/2\uparrow} = 168$ K et $T_{1/2\downarrow} = 157$ K).^[46] La série des complexes à base de ligand triazole est également très intéressante. Le premier système issu de cette famille, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 4H-1,2,4-triazole et trz = 1,2,4 triazolato), a été synthétisé par Haasnoot en 1977.^[47] Dès lors, de nombreuses équipes scientifiques ont synthétisé et étudié divers complexes à base de triazole. Des hystérésis thermiques de 50 à 60 K centrées à température ambiante ont été obtenues.^[15,48]

A terme, l'obtention d'un matériau possédant une hystérésis thermique d'une centaine de degrés centrée autour de la température ambiante semble réalisable. Le franchissement d'une telle étape serait un pas indéniable vers la réalisation d'un véritable dispositif industriel. Signalons à cet égard que Kahn, en collaboration avec le groupe Philips, a déjà proposé un prototype et que divers brevets ont été déposés.^[48b] L'évolution constante des technologies de l'information et la miniaturisation des composants nécessitent une perpétuelle amélioration. La surface impliquée pour le stockage d'un bit (0-1) d'information diminue constamment. On tend inexorablement vers la taille du cluster moléculaire bistable. Les composés à TS sont donc des composés particulièrement intéressants, d'autant que le phénomène sous certaines conditions peut être déclenché sous l'effet d'une onde électromagnétique.

I.3 - Transition de spin photo-induite

Comme nous venons de le rappeler, la commutation moléculaire d'un état A vers un état B sous l'action d'une perturbation optique est un domaine en pleine expansion en raison notamment des applications potentielles en électronique moléculaire (stockage d'information, commutation moléculaire...). A ce jour, deux phénomènes, l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) et l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping), permettent d'induire une modification de l'état de spin d'un ion Fe(II).

I.3.1 - Effet LD-LISC

Ce phénomène fut découvert par Zarembowitch en 1992.^[49] Le principe consiste à induire une perturbation photochimique sur le ligand qui modifie le champ de ligand et donc l'état de spin du centre métallique.^[50] La Figure I.6 rapporte les différentes situations. La condition requise pour qu'un composé présente l'effet LD-LISC est que les comportements magnétiques de la forme A avant irradiation et de la forme B après irradiation soient différents. Dans le cas où seul A (ou B) est caractérisé par une TS, la photoconversion induit directement une modification de la réponse magnétique au-dessous de $T_{1/2}$ (Figure I.6-a) ou au-dessus de $T_{1/2}$ (Figure I.6-b). Dans le cas où A et B présentent des TS (Figures I.6-c et I.6-d), à des températures $T_{1/2}$ différentes, une zone de bistabilité existe.

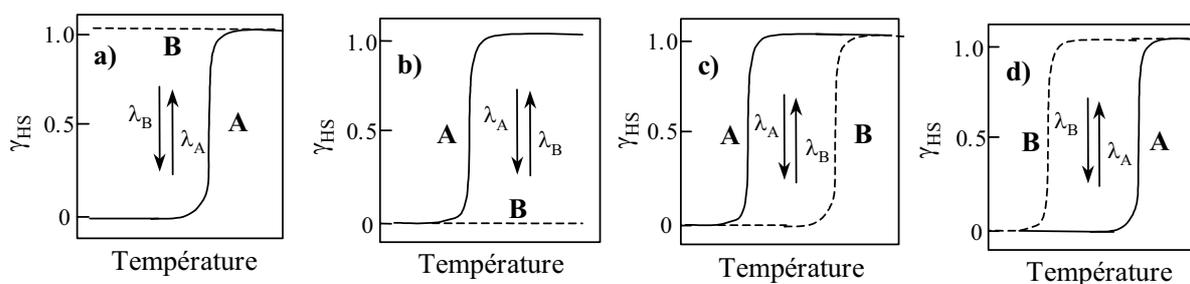


Figure I.6 : Schéma du LD-LISC. A(—) et B(---) représentent, respectivement, les propriétés magnétiques avant et après perturbation photochimique du ligand.

L'effet LD-LISC est aujourd'hui relativement bien maîtrisé. Les efforts réalisés par Boillot et al. ont permis de déplacer le domaine de commutation optique à température ambiante.^[51] Des travaux récents ont également démontré la possibilité d'induire l'effet LD-LISC sur des composés du Fe(III).^[52] Cette approche est très prometteuse.

I.3.2 - Effet LIESST

La première description de l'effet LIESST a été rapportée en 1984 par Decurtins. Cet auteur a montré qu'à 20 K, l'état BS d'un composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltétrazole) pouvait être transformé sous irradiation à 530 nm en un état HS métastable dont la durée de vie à 20 K était supérieure à 10^6 s.^[53] Le mécanisme proposé (Figure I.7) fait intervenir deux passages intersystèmes avec un ΔS total égal à 2, $^1\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ (ou $^3\text{T}_2$) $\rightarrow ^5\text{T}_2$. Par la suite, Hauser a démontré la réversibilité du processus, phénomène appelé reverse-LIESST.^[54] Le retour vers l'état BS s'effectue par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$) à 820 nm.

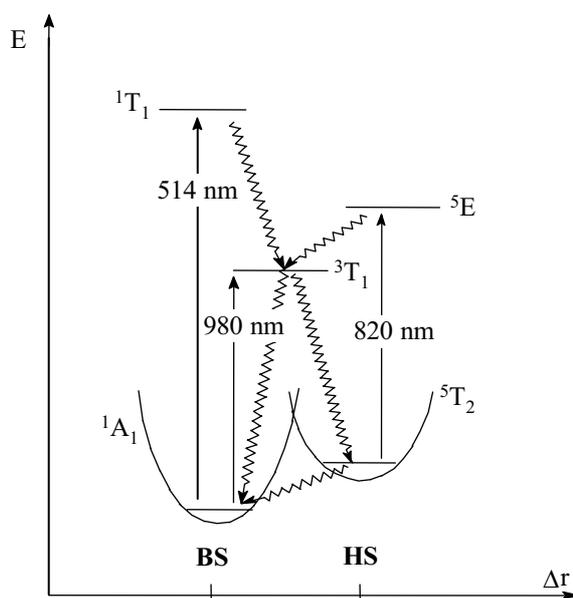


Figure I.7 : Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST.^[55] Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs.

La Figure I.8 rapporte l'expérience UV-Visible réalisée par Hauser sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.^[55] Le spectre à 293 K (Figure I.8-a) présente une bande d'absorption à 850 nm caractéristique de l'état HS (transition permise de spin $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$) ; celui à 20 K est typique de l'état BS avec deux bandes à 549 et 379 nm associées aux transitions permises de spin $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ et $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ (Figure I.8-b). L'irradiation du composé à 20 K, en utilisant la longueur d'onde de 514,5 nm, a mis en évidence la population de l'état HS (Figure I.8-c) et celle à 820 nm la population en retour de l'état BS (Figure I.8-d). L'absence de conversion totale par effet LIESST inverse ($\gamma_{\text{BS}} = 0,9$) a été attribuée au recouvrement spectral entre la transition $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ et les transitions $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ et $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2$. La présence de l'état triplet a été confirmée par la conversion directe BS \rightarrow HS obtenue en irradiant l'échantillon à 980 nm (Figure I.7).^[55]

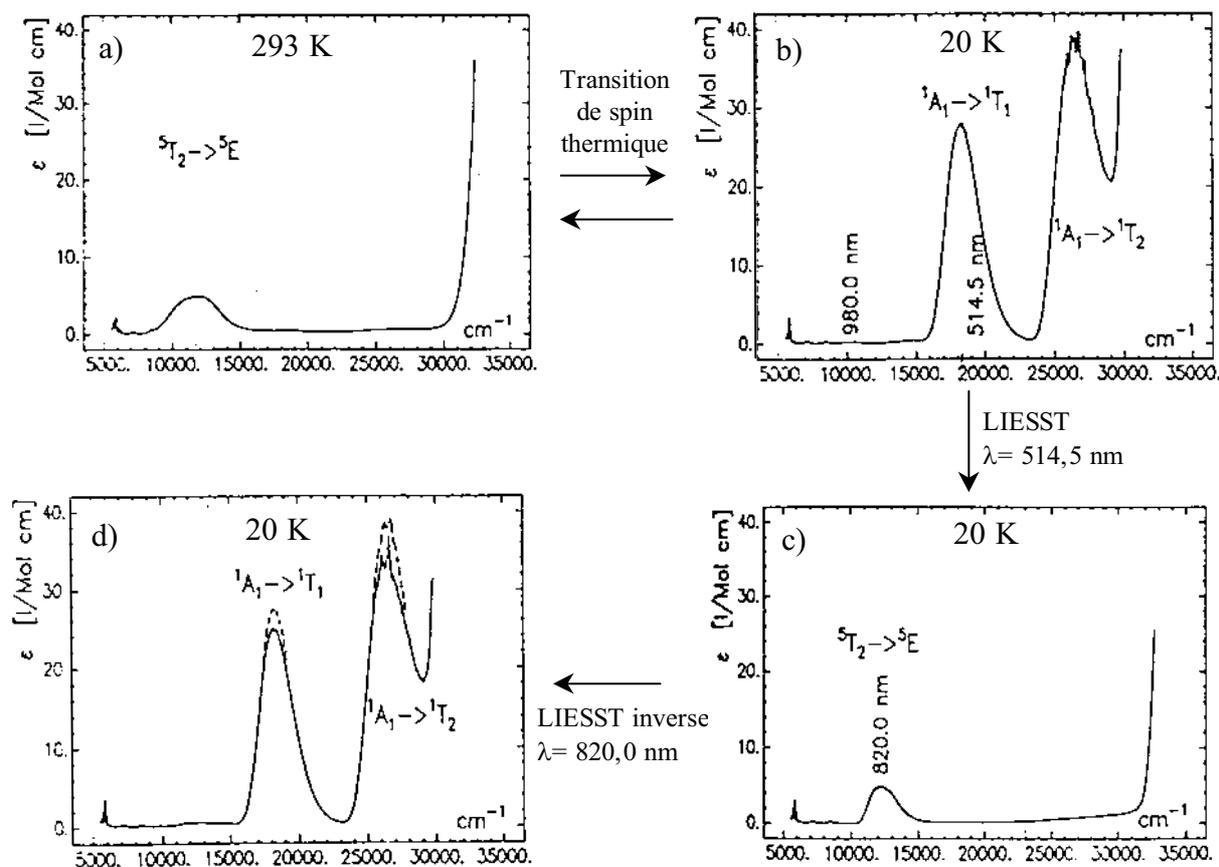


Figure I.8 : Spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ sous les effets combinés de la température et de l'irradiation.^[55] La transition de spin thermique est située à $T_{1/2} = 130 \text{ K}$.^[56]

Aujourd'hui, de nombreux travaux ont été consacrés au composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Il est bien établi que les rendements quantiques de passage intersystème, ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ et ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$, sont proches de l'unité avec des constantes de vitesse supérieures à 10^{10} s^{-1} .^[57]

La durée de vie de l'état ${}^3\text{T}_1$ est, quant à elle, très courte. Aucune absorption transitoire n'a été détectée à l'échelle de la nanoseconde.^[58,59] Seul le rapport d'embranchement de l'état ${}^3\text{T}_1$ vers l'état fondamental ${}^1\text{A}_1$ et vers l'état métastable ${}^5\text{T}_2$ a pu être estimé. Hauser a montré qu'il était de 1 sur 4 pour le $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à 20 K.^[55]

En conclusion, le seul processus relativement lent est la relaxation ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$. Cette transition est interdite en raison du double passage intersystème. Ce processus, qui s'accompagne d'une réorganisation locale de la sphère de coordination, peut être, dans certains cas, dépendant de l'existence d'interactions à courte ou longue portée.^[55]

I.3.3 - Processus de relaxation

I.3.3.1 - Systèmes dits peu coopératifs

Les systèmes peu coopératifs sont le plus souvent des édifices où les ions Fe(II) sont dilués dans une matrice "hôte" de métaux sans transition de spin. Les cinétiques de relaxation peuvent être reproduites soit par des déclin monoexponentiels (équation I.6),^[60] soit par un traitement dit en « *exponentielle étirée* ». Dans ce dernier cas, les cinétiques sont caractérisées par une première composante très rapide et une deuxième beaucoup plus longue aux temps infinis.^[61-63]

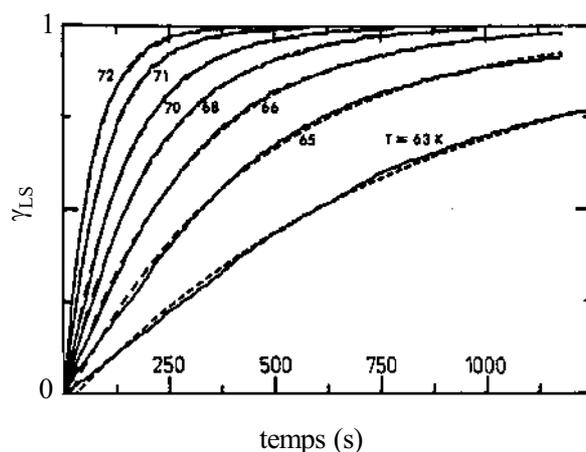


Figure I.9 : Déclin monoexponentiels (équation I.6) obtenus pour le composé $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($x = 0,1$).^[61]

Cette déviation par rapport à une simple exponentielle a été attribuée à des inhomogénéités locales de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Hauser^[61] a proposé d'analyser cette évolution comme une distribution de vitesses de relaxation, k_{HL} (équation I.6), en raison d'une répartition d'énergie d'activation. A chaque température T, la constante de vitesse $k_{\text{HL}}(T)$ peut être obtenue à partir d'une distribution Gaussienne d'énergie d'activation centrée en E_a^0 avec un écart type σ et un facteur préexponentiel k_0 .

$$\gamma_{\text{HS}} = \exp(-k_{\text{HL}} t)$$

$$k_{\text{HL}}(T) = k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{I.6})$$

I.3.3.2 - Systèmes coopératifs

La présence d'interactions intermoléculaires fortes au sein d'un composé à TS se manifeste, comme nous l'avons préalablement signalé (cf. I.2.4), par une discontinuité au niveau de la TS thermique. L'influence est tout aussi marquée pour le processus photo-induit. L'allure des cinétiques (Figure I.10) s'éloigne fortement d'une loi exponentielle. La relaxation est initialement lente puis s'accélère aux temps longs. Un phénomène d'auto-accélération est alors observé.

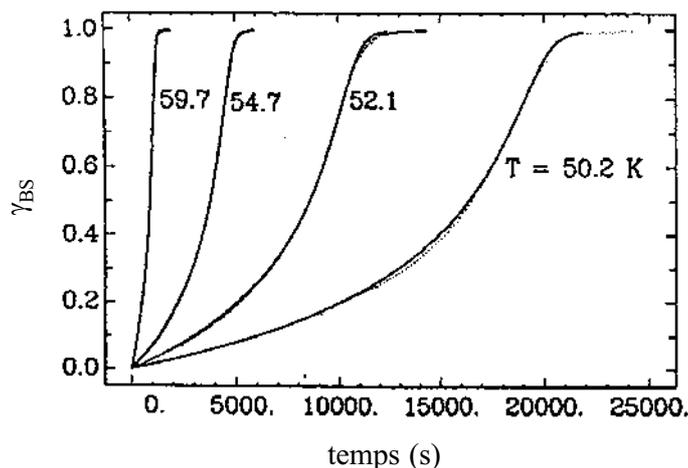


Figure I.10 : Courbes de relaxations sigmoïdales obtenues pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.^[64]

Des études approfondies menées par Hauser ont montré que le phénomène d'auto-accelération était lié à une variation de pression interne au sein du cristal au cours de la relaxation.^[63,64] Le déplacement du maximum de la bande d'absorption UV-Visible, $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$, vers les hautes énergies a été associé à une modification énergétique (déplacement vertical et horizontal) des puits de potentiel des états HS et BS (Figure I.11), en raison de la pression interne exercée par les centres BS ($\Gamma_{\text{HS}} > \Gamma_{\text{BS}}$). La différence d'énergie au point zéro ($\Delta E_{\text{HL}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{BS}}^0$) augmente ainsi linéairement avec la fraction γ_{BS} . En conséquence, la barrière énergétique HS \rightarrow BS diminue et les cinétiques de relaxation s'accélèrent. Cette idée a été par la suite confirmée par des expériences de pression externe. Jetic et Hauser^[65] ont montré que les processus de relaxation du système $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($x=0,1$) étaient accélérés d'un ordre de grandeur par effet d'une pression externe de 1 kbar.

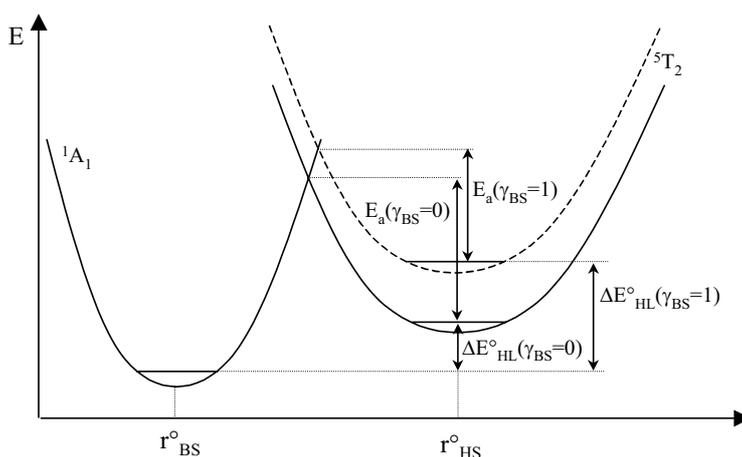


Figure I.11 : Déplacement vertical du puits de potentiel de l'état HS en fonction de la fraction BS (γ_{BS}). L'état BS est considéré comme origine.

Aujourd'hui, le phénomène d'auto-accelération est analysé à partir d'un traitement sigmoïdal (équations I.7 à I.9). Selon les auteurs, l'énergie d'activation E_a est directement affectée par la fraction BS ou HS. Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'exprimer la constante k_{HL} en fonction de T et de γ_{HS} . E_a^* représente l'énergie d'activation additionnelle

due à la coopérativité. Ce paramètre est souvent relié au facteur $\alpha(T)$ qui représente le facteur d'auto-accélération.

$$\left(\frac{d\gamma_{HS}}{dt} \right)_T = -k_{HL}(T, \gamma_{HS})\gamma_{HS} \quad (I.7)$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \quad (I.8)$$

$$\alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T} \quad \text{et} \quad k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (I.9)$$

Sur la base de ces équations, il peut être remarqué que l'expression I.8 n'a pas de solution analytique. La résolution de cette expression est donc numérique. Par ailleurs, il doit être signalé que les systèmes fortement coopératifs sont très sensibles aux inhomogénéités de photoexcitation.^[66] La barrière d'énergie d'un composé est, en effet, directement reliée à la quantité d'espèce photoexcitée. Ainsi pour un système fortement absorbant, il peut se produire un gradient de population au sein d'un solide avec une photoconversion supérieure en surface par rapport au cœur du matériau. La signature de cette inhomogénéité de photoexcitation, entraînant une distribution d'énergie d'activation, est une légère courbure (de type exponentielle étirée) au début des courbes de relaxation sigmoïdales.^[66]

La dernière remarque concerne le facteur d'auto-accélération. Ce terme est associé à un modèle de type "champ moyen" où les interactions élastiques sont considérées à longue portée. Toutefois, pour certains composés la présence d'interactions à courte portée devient non négligeable. Ceci est notamment le cas du composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ dont la transition de spin thermique présente un palier (Figure I.12-a).^[37] L'écart aux déclinis sigmoïdaux (Figure I.12-b) a été attribué par Hauser et Spiering aux interactions entre proches voisins capables de stabiliser localement la formation de dimères HS-BS.^[67] Les aspects statique et dynamique ont été particulièrement étudiés par Boukheddaden et Varret^[68]

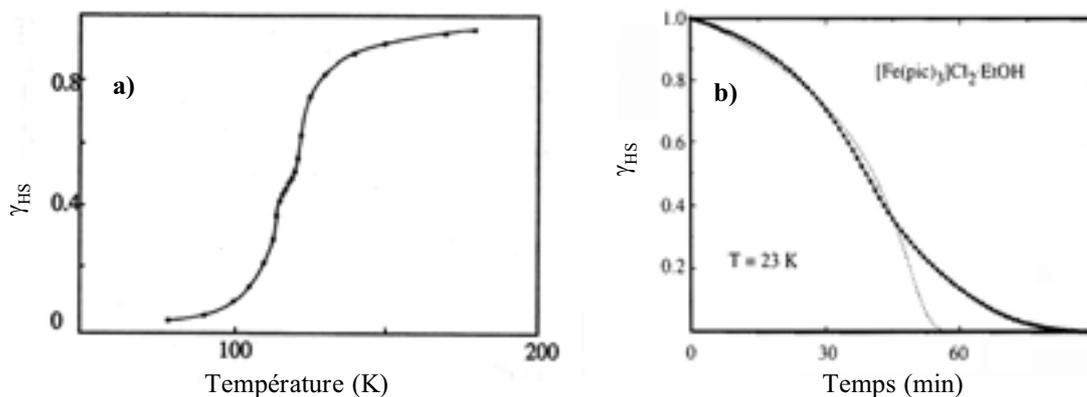


Figure I.12 : a) Transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ^[37] et b) relaxation HS \rightarrow BS pour le même composé à 23 K, (•) courbe expérimentale et (· · ·) simulation.^[68]

I.3.4 - Régime basse température

Hauser^[64-65,69] et Hendrickson,^[59] en déterminant les constantes de vitesse de relaxation HS → BS (k_{HL}) d'un ensemble de composés à TS, ont montré l'existence d'un domaine où les processus de relaxation étaient indépendants de la température (Figure I.13). Ce comportement a été interprété sur la base des travaux préalablement décrits par Buhks et coll.^[70] Leur théorie est basée sur un couplage vibrationnel fort entre états de spin différents. L'énergie électronique de l'état initial est transformée spontanément en énergie vibrationnelle de l'état final.

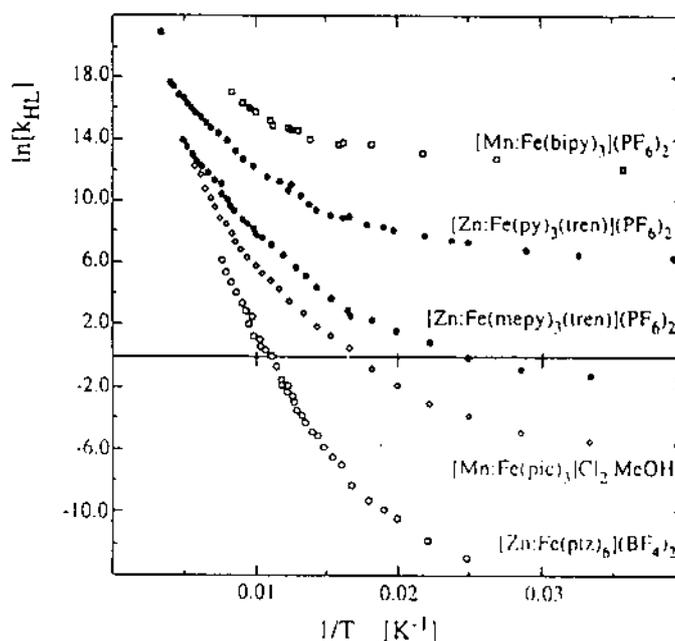


Figure I.13 : Evolution du logarithme népérien de la constante de relaxation, $\ln [k_{HL}]$, en fonction de $1/T$ pour différents composés à TS sous forme de poudre ou dilués en matrice polymérique.^[69b]

Dans l'approche SCC (Single Configurational Coordinate), la distance fer-ligand est prise comme coordonnée de réaction et chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique (limite classique de vibration), cf. Figure I.14. La probabilité de présence dans chaque état vibrationnel est décrite par une fonction d'onde. Le processus de relaxation est donc géré par le recouvrement des différentes fonctions d'onde. A basse température, la probabilité de recouvrement se situe dans la zone non-classique de vibration (hors des puits). La durée de vie est en conséquence très longue. On parle alors d'une zone régie par *effet tunnel*. La zone à haute température est, quant à elle, dite *activée thermiquement*. En réalité, cette zone correspond à la population thermique des niveaux vibrationnels supérieurs. Elle doit être perçue comme une somme d'effets tunnel plus ou moins activés thermiquement.

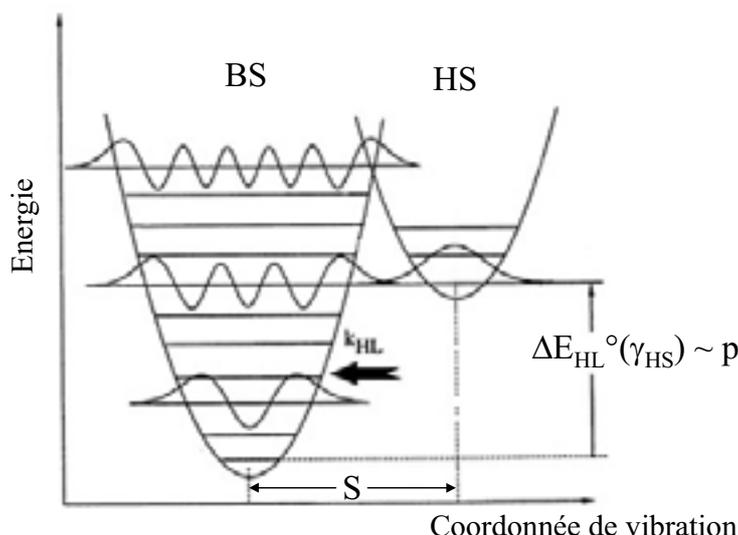


Figure I.14 : Représentation des puits de potentiel HS et BS.

Le couplage vibrationnel entre les deux états de spin à basse température est contrôlé, d'une part, par le *facteur de Huang-Rhys* (S), reflet du déplacement horizontal entre les puits de potentiel des états HS et BS, et d'autre part, par le *facteur d'énergie réduite* (p), mesure du déplacement vertical entre les plus bas niveaux vibrationnels des états HS et BS.

Le facteur Huang-Rhys S peut être estimé à partir de la variation moyenne de l'élongation de la distance fer-ligand ($\Delta\bar{r}_{HL}$) selon $S = 1/2 \cdot f \cdot \Delta Q^2 / \hbar\omega$ et $\Delta Q_{HL} = \sqrt{6} \cdot \Delta\bar{r}_{HL}$. Hauser, en considérant diverses données expérimentales ($\Delta\bar{r}_{HL} \approx 0,2 \text{ \AA}$, la constante de force moyenne $f \approx 2 \cdot 10^5 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ et la fréquence de vibration $\hbar\omega$ autour de $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$) a estimé que le facteur S devait être typiquement compris entre 40 et 50.^[69]

La valeur de l'énergie réduite p peut être, quant à elle, directement reliée à l'énergie ΔE_{HL}^0 ($p = \Delta E_{HL}^0 / \hbar\omega$), en considérant la fréquence de vibration de la liaison fer-ligand comme constante pour les états BS et HS. Par ailleurs, si la dépendance thermique de l'enthalpie ΔH est négligée, l'énergie réduite p peut être reliée à la température de transition de spin $T_{1/2}$.

La Figure I.15-a rapporte l'évolution du logarithme népérien de la constante de relaxation ($\ln k_{HL}$) en fonction de l'inverse de la température et de différentes valeurs de p .^[71] La correspondance avec les résultats expérimentaux reproduits sur la Figure I.13 est très bonne. Dans la région de l'effet tunnel, la valeur $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)]$ augmente exponentiellement avec p (Figure I.15-a) tandis que $\ln[k_{HL}(T \rightarrow \infty)]$ est du même ordre de grandeur quel que soit le composé. La Figure I.15-b présente, quant à elle, la dépendance de $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)]$ en fonction de l'énergie réduite p pour différente valeur de S . Un accroissement de p et/ou une diminution de S accélèrent la relaxation $HS \rightarrow BS$ à basse température. En effet, augmenter p revient à déstabiliser l'état HS, tandis que diminuer S rapproche les puits de potentiel et favorise le recouvrement des fonctions d'onde.

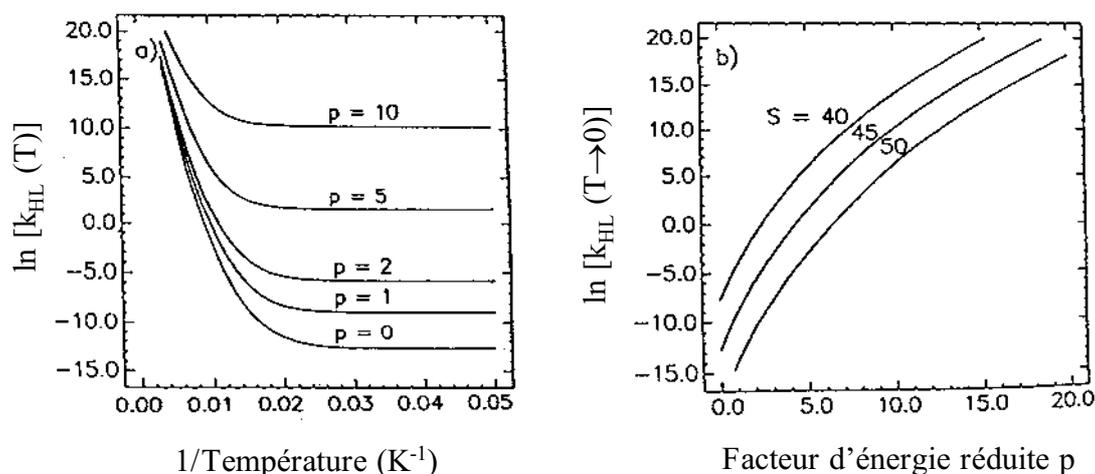


Figure I.15 : Relaxations HS \rightarrow BS selon les valeurs de p et S : a) Evolution théorique de $\ln[k_{HL}(T)]$ en fonction de l'inverse de la température ($S = 45$, $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$) et b) influence de S et p sur $\ln[k_{HL}(T \rightarrow 0)]$.^[71]

Le Tableau I.2 rapporte les constantes de relaxation de différents composés dans le domaine basse température $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ et dans la zone activée thermiquement.^[71] La température $T_{1/2}$ de transition de spin thermique et la valeur de la constante de relaxation k_{HL} extrapolée à 295 K sont également rapportées. De telles données ont permis à Hauser d'observer que la constante $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ était de l'ordre de 10^6 - 10^8 s^{-1} quels que soient les composés alors que la constante de relaxation à basse température $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ variait de douze ordres de grandeur (de 10^{-6} à 10^6 s^{-1}) suivant que les composés présentaient une TS ou étaient BS sur toute la gamme de température étudiée.

Tableau I.2 : Température de transition de spin, $T_{1/2}$, énergie d'activation, E_a , facteur préexponentiel, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$, constante de vitesse dans le régime tunnel, $k_{HL}(T \rightarrow 0)$, et constante de vitesse extrapolée à température ambiante, $k_{HL}(T = 295 \text{ K})$, pour différents matériaux dilués ($x < 0,1$).^[71]

Composés	$T_{1/2}/\text{K}$	E_a/cm^{-1}	$k_{HL}(T \rightarrow \infty)/\text{s}^{-1}$	$k_{HL}(T \rightarrow 0)/\text{s}^{-1}$	$k_{HL}(295 \text{ K})/\text{s}^{-1}$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	95	1100	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-7}$	$\sim 5 \cdot 10^5$
$[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$	118	907	$2 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4 \cdot 10^6$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$	210	837	$5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$\sim 8 \cdot 10^6$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{py})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$	> 400	640	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^5$	$\sim 5 \cdot 10^7$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$	BS	364	$2 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^5$	$\sim 1 \cdot 10^9$

En reliant p à $T_{1/2}$, Hauser^[71] a proposé une corrélation directe entre la relaxation à $T \rightarrow 0$ et la température de transition de spin. La comparaison entre les données expérimentales

et théoriques lui a même permis de proposer une valeur moyenne pour S autour de 50 (Figure I.16). Ainsi, il a montré qu'un des moyens d'accroître la durée de vie de l'état métastable HS était de diminuer la température de transition de spin thermique.

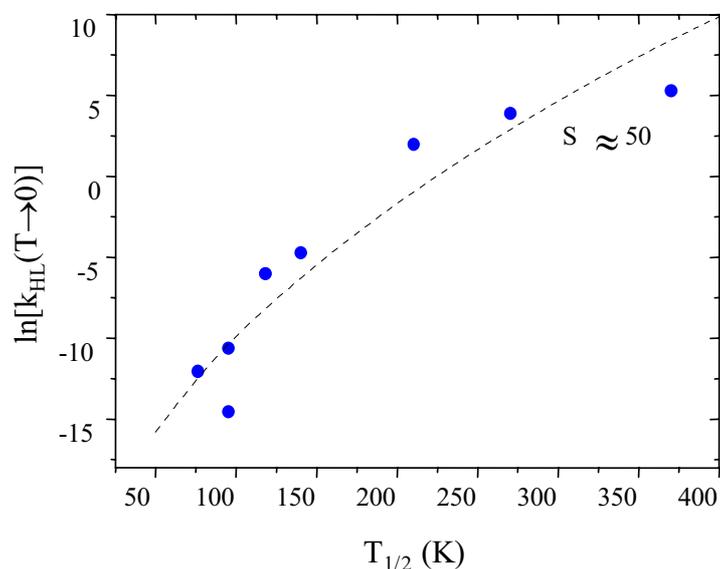


Figure I.16 : Logarithme népérien du taux de relaxation à $T \rightarrow 0$ en fonction de $T_{1/2}$. La courbe $S = 50$ est obtenue en supposant une dépendance linéaire entre ΔE_0^{HL} et $T_{1/2}$ ($\beta_{HL} = 150 \text{ cm}^{-1}$ et $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$).^[71]

Cette relation, connue sous le nom de loi "inverse en énergie", constitue en fait la première approche permettant de comparer la stabilité de l'état HS photo-induit de différents composés. En 1998, le groupe des Sciences Moléculaires de l'ICMCB, sous l'impulsion du Centre de Recherche de Motorola, a entrepris diverses recherches afin d'identifier les paramètres susceptibles d'accroître la durée de vie de l'état photo-induit. Il avait été convenu d'utiliser la constante $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ comme élément de comparaison. Toutefois, l'estimation de la constante $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ nécessitait le suivi des cinétiques sur de temps très longs. Parfois, il s'avérait impossible d'estimer une quelconque relaxation sur plusieurs jours d'expérience.

En 1999, Létard et Capes ont proposé une méthode alternative permettant de comparer les propriétés photomagnétiques des composés à transition de spin.^[72] Le principe est basé sur la détermination de la température à laquelle l'état magnétique photo-induit disparaît, température nommée $T(\text{LIESST})$. Dans le chapitre suivant, nous allons revenir en détail sur cette procédure de comparaison car elle constitue, en quelque sorte, un des outils indispensables au travail présenté dans les parties II et III.

I.4 - Base de données : le T(LIESST)

I.4.1 - Le principe

I.4.1.1 - Expérience type

Le protocole expérimental permettant d'estimer la valeur limite de stockage de l'information photo-inscrite, $T(\text{LIESST})$, est illustré sur la Figure I.17. Cette expérience est réalisée au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID. Le composé est placé à température ambiante puis méticuleusement dégazé afin d'éviter toute présence d'oxygène, responsable d'une modification du signal magnétique autour de 50 K. La température est ensuite lentement diminuée (10 K/min) afin d'éviter un quelconque piégeage de fraction HS. A 10 K, la température est stabilisée. La plupart des composés se trouvent dans l'état BS. Le composé est alors irradié en choisissant la meilleure longueur d'onde à partir de son spectre d'absorption UV-Vis. Une fois l'état photostationnaire atteint (généralement au bout d'une heure) l'irradiation lumineuse est stoppée. La température est alors augmentée à une vitesse constante de 0,3 K/min.

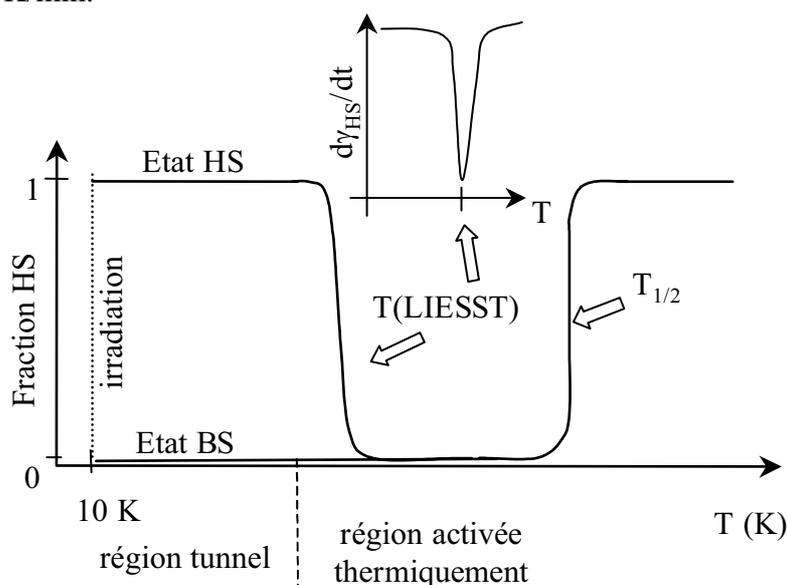


Figure I.17 : Schéma du protocole expérimental de la mesure du $T(\text{LIESST})$.^[72]

De façon générale, à basse température les processus de relaxation de l'état photo-induit sont gouvernés par l'effet tunnel (I.3.4). Les cinétiques de relaxation sont donc très lentes et la fraction HS au cours de l'expérience $T(\text{LIESST})$ demeure quasiment constante. A l'opposé, dès que la région haute température est atteinte, les processus de relaxation s'accélèrent et la fraction HS diminue rapidement. La température $T(\text{LIESST})$ est estimée à partir de la position du minimum de la dérivée de la fraction HS en fonction de la température. Cette valeur représente, en quelque sorte, la limite d'utilisation pour un matériau en vue d'une application photomagnétique.

I.4.1.2 - Signification du T(LIESST)

Il est évident que la détermination d'une valeur limite d'utilisation est une démarche critiquable. D'une part, le T(LIESST) n'est certes pas une température limite d'utilisation, au sens strict du terme. Ainsi, la limite d'une application de stockage de données sera différente si l'on vise des mémoires dynamiques (RAM : Random Access Memory) ou de masse (ROM : Read Only Memory, disque dur). Les durées de vie impliquées sont en effet très différentes.

D'autre part, la notion de T(LIESST) fait abstraction de l'éventuelle observation d'une boucle LITH (Light-Induced Thermal Hysteresis) décrite à basse température pour les systèmes fortement coopératifs.^[32a,73] Une subtilité peut exister entre la température limite de stockage et la température d'inscription photomagnétique (cf. Figure I.18). A titre d'exemple, pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, l'information photo-inscrite à 10 K persiste jusqu'à environ 78 K (T(LIESST)) tandis qu'avec la même intensité aucune photoexcitation n'est possible au-dessus de 60 K.^[32a]

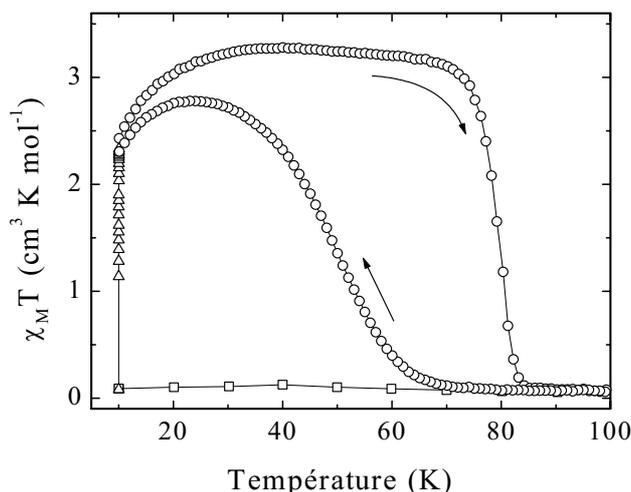


Figure I.18 : Comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ avant irradiation (□), sous irradiation (830 nm) à 10 K (Δ) et boucle LITH sous irradiation permanente (○).^[32a]

Enfin, la température limite T(LIESST) est une donnée fortement dépendante de la procédure de mesure (Figure I.19). Plus l'augmentation de la température sera lente et plus la valeur du T(LIESST) sera faible. Le ralentissement de la vitesse d'enregistrement permet au système de relaxer et la forme de la courbe du T(LIESST) devient plus abrupte. Aussi, Létard et Capes ont choisi de fixer la vitesse de montée en température à 0,3 K/min afin d'obtenir une véritable comparaison directe entre les matériaux. La valeur du T(LIESST) devient en quelque sorte, une valeur de référence. Si la constante de l'effet tunnel, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, est du même ordre de grandeur que la vitesse de chauffage, le T(LIESST) ne peut pas être estimé. A l'inverse, si $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ est faible par rapport à la vitesse de montée en température, le régime activé thermiquement gouverne la forme de la courbe de mesure du T(LIESST). La valeur

T(LIESST) est directement gérée par le régime activé thermiquement, et reflète les paramètres intrinsèques du système, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$, E_a et $\alpha(T)$.

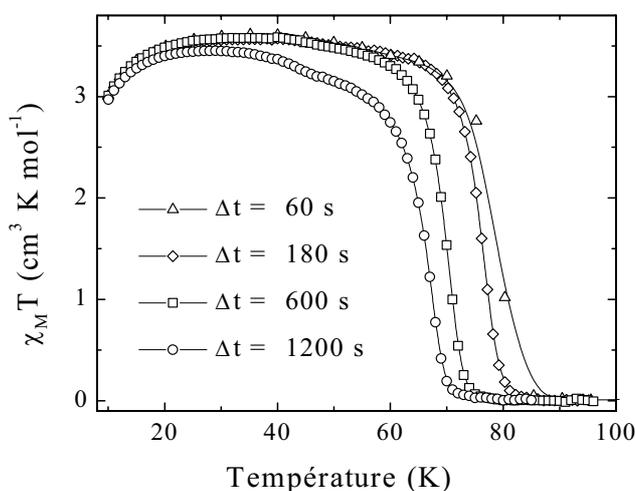


Figure I.19 : Variation du T(LIESST) en fonction de la vitesse de montée en température (Δt correspond au temps de pause entre deux températures) enregistrée pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$.^[77]

I.4.1.3 - Différents comportements observés

Le T(LIESST) a été mesuré pour un grand nombre de composés. Quatre comportements différents ont été décrits (Figures I.20 et I.21).

Le premier exemple (Figure I.20-a) illustre le comportement d'un composé mononucléaire avec une constante de relaxation de l'effet tunnel très efficace devant la vitesse de montée en température.^[74] La population de l'état photostationnaire n'est pas égale à 1 et dès que la température augmente, le produit $\chi_M T$ diminue fortement. Le minimum de la dérivée est relativement mal défini. Rappelons à cet égard, qu'un processus de relaxation régi uniquement par effet tunnel n'aurait conduit à aucune valeur de T(LIESST).^[77]

La Figure I.20-b présente le cas d'un composé mononucléaire possédant un processus de désactivation faible dans l'effet tunnel.^[74] La diminution du signal magnétique aux basses températures peut être attribuée à l'anisotropie du Fe(II) ; c'est-à-dire à l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS) des niveaux électroniques de l'ion Fe(II) HS. Au-delà de 40 K, l'effet du ZFS est négligeable et la réponse magnétique reflète une photoexcitation quantitative. A plus haute température, le processus de relaxation s'accélère.^[42] L'information photo-inscrite disparaît rapidement. La valeur du T(LIESST) est clairement indiquée à partir de la dérivée $d\chi_M T/dT$.

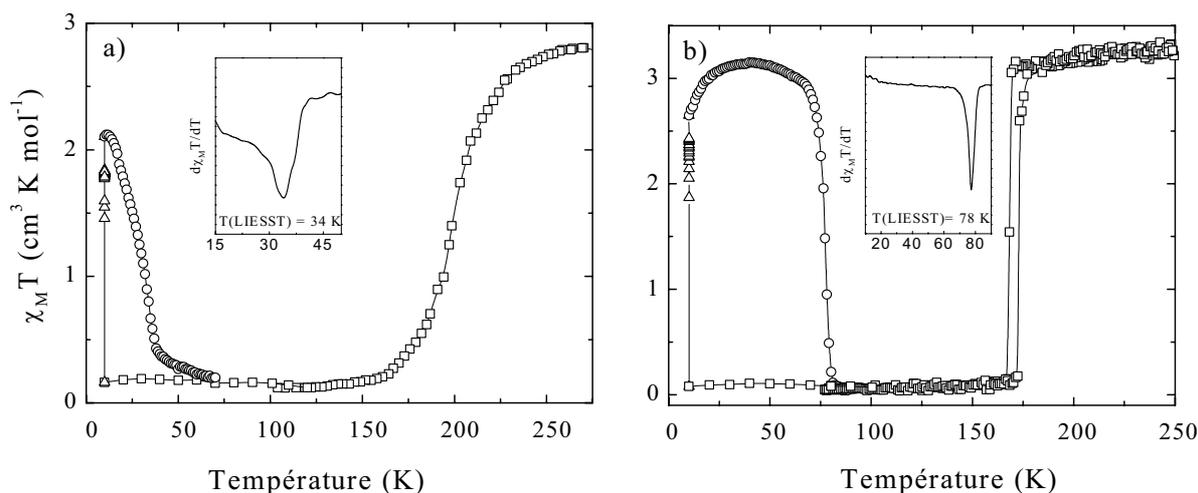


Figure I.20 : Transition de spin thermique et T(LIESST) du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ pour la phase II (a) et la phase I (b).^[75]

La Figure I.21 rapporte les expériences réalisées sur les composés dinucléaires $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ et $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$.^[75] Le composé $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ est caractérisé par une TS thermique incomplète mettant en jeu un seul centre Fe(II). Les expériences de photoexcitation ont mis en évidence la conversion de l'état HS-BS vers l'état HS-HS. La diminution du signal magnétique aux basses températures (inférieures à 18 K) a été attribuée au couplage antiferromagnétique de l'état photo-induit HS-HS. Le profil de l'expérience du T(LIESST) suit parfaitement, à cet égard, la réponse magnétique du dérivé modèle $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$ contenant deux centres Fe(II) HS couplés de façon antiferromagnétique.^[7] La chute du signal magnétique aux hautes températures a été attribuée à la perte de l'information photo-inscrite. Le T(LIESST) a été estimé à 75 K.^[75b]

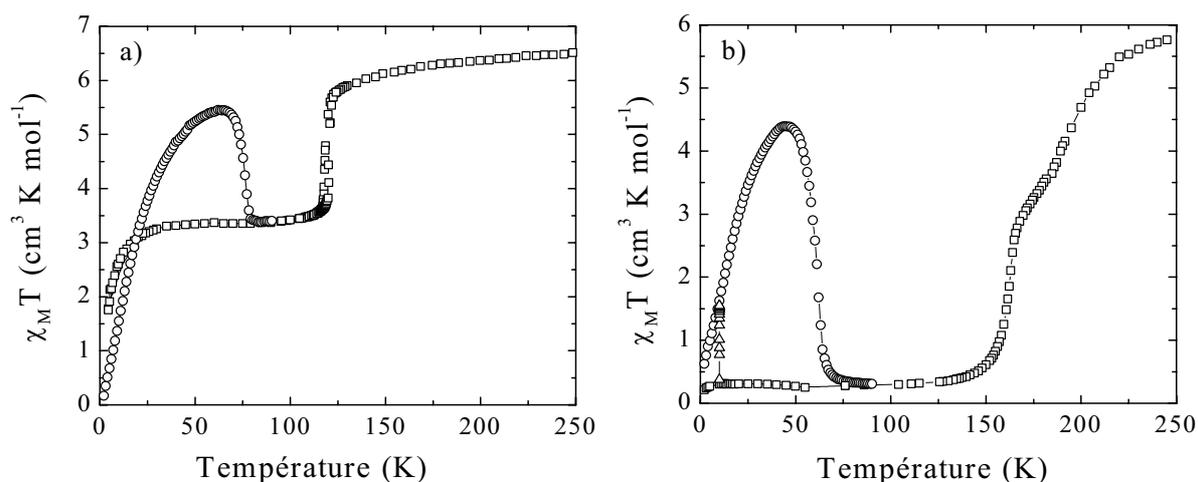


Figure I.21 : Transition de spin thermique et T(LIESST) des composés dinucléaires a) $[\{\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCSe})_2\}_2(\text{bpym})]$ et b) $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$.^[75]

Enfin, la Figure I.21-b montre le comportement du composé [$\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})$] dont les deux centres Fe(II) subissent une TS thermique. L'expérience photomagnétique est relativement similaire au composé décrit précédemment. La photoexcitation se traduit par la conversion de l'état BS-BS en l'état HS-HS. L'expérience du T(LIESST) reflète ensuite le couplage antiferromagnétique de l'état HS-HS à basse température et la relaxation à haute température.^[75a] Le T(LIESST) de ce composé est de 62 K.

I.4.1.4 - Simulation d'une expérience

Le modèle de simulation d'une expérience T(LIESST), alliant à la fois l'effet du temps et l'effet de la température, a été mis au point par Chastanet.^[77] Cette simulation reprend sur le protocole de mesure du T(LIESST). Rappelons ainsi que, après photoexcitation à 10 K jusqu'à saturation, le matériau est lentement chauffé dans l'obscurité; l'augmentation de la température s'effectue par pas de un degré, 120 secondes étant nécessaires entre chaque température. La mesure est réalisée en 60 secondes.

Afin de faciliter la simulation, il a été décidé de négliger l'évolution de la fraction γ_{HS} durant la stabilisation de la température ; un temps global Δt de 180 s (= 120+60 s) a été considéré à chaque température T_i . Durant ce temps Δt , le système évolue. La fraction HS atteinte au temps Δt à la température T_i est utilisée comme fraction initiale à la température T_{i+1} (équation I.10). Ce point est particulièrement important pour des composés fortement coopératifs caractérisés par des déclinis sigmoïdaux.

$$(\gamma_{\text{HS}})_{T_i}^{t=\Delta t} = (\gamma_{\text{HS}})_{T_{i+1}}^{t=0} \quad (\text{I.10})$$

Une expérience de T(LIESST) recouvre aussi bien la zone régie par l'effet tunnel que celle activée thermiquement. Il est donc indispensable de décrire parfaitement ces deux domaines plus ou moins intimement liés. A cette fin, Chastanet^[77] a proposé de décomposer le terme $k_{\text{HL}}(T)$ en deux composantes attribuables aux domaines indépendant et dépendant de la température. L'expression I.11 se réfère à un système sans interactions et l'expression I.12 à un composé coopératif.

$$\left(\frac{\partial \gamma_{\text{HS}}}{\partial t} \right)_{T_i} = -\gamma_{\text{HS}} \left\{ k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) + k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) \cdot e^{-E_a/k_B T_i} \right\} \quad (\text{I.11})$$

$$\left(\frac{\partial \gamma_{\text{HS}}}{\partial t} \right)_{T_i} = -\gamma_{\text{HS}} \left\{ k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) + k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) \cdot e^{-E_a/k_B T_i} \right\} \cdot e^{\alpha(T_i)(1-\gamma_{\text{HS}})} \quad (\text{I.12})$$

Dans le cas des systèmes coopératifs, il doit être signalé que l'évolution du terme d'auto-accélération $\alpha(T_i)$ en fonction de la température est prise en compte. Hauser et coll. ont en effet montré que ce terme de coopérativité était constant dans la zone régie par effet tunnel et

variait comme l'inverse de la température dans la région activée thermiquement.^[76] Dans ce modèle de simulation des systèmes coopératifs, à $T_i < T_\alpha$, $\alpha(T_i) = E_a^*/k_B T_\alpha$ (= cte), et à $T_i > T_\alpha$, $\alpha(T_i) = E_a^*/k_B T_i$. T_α représente ainsi la température limite entre le domaine indépendant et dépendant de la température.

Enfin, la variation de l'anisotropie du Fe(II) dans son environnement pseudo-octaédrique est prise en compte. Les équations régissant l'éclatement en champ nul (ZFS) des niveaux électroniques de l'ion Fe(II) (moment de spin total $S = 2$) sont bien connues et sont rapportées par les expressions I.13.^[77] D représente le paramètre d'éclatement en champ nul et g le facteur de Landé. Dans ces équations, l'orientation aléatoire d'un échantillon sous forme de poudre par rapport au champ magnétique est estimée à partir des contributions parallèle et perpendiculaire (équation I.13).

$$\chi_M T_{//} = \frac{3}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{e^{-D/kT} + 4e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}} \quad \chi_M T_{\perp} = \frac{1}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{kT}{D} \cdot \frac{9 - 7e^{-D/kT} - 2e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}}$$

$$(\chi_M T)_{ZFS} = \frac{\chi_M T_{//} + 2 \cdot \chi_M T_{\perp}}{3} \quad (I.13)$$

En résumé, la simulation d'une expérience T(LIESST) tient compte des contributions relatives i) au temps Δt passé à chaque température lors de la mesure, ii) à la dépendance du terme $\alpha(T)$ et de la température T_α , iii) aux processus de relaxation d'effet tunnel et du régime activé thermiquement (éq. I.11-12), iv) à l'anisotropie de l'ion Fe(II) (éq. I.13). Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux déterminés par les cinétiques de relaxation. L'équation finale permettant de simuler la mesure T(LIESST) est $\chi_M T = (\chi_M T)_{ZFS} \cdot \gamma_{HS}(t, T)$. La Figure I.22 présente les courbes de T(LIESST) expérimentale et simulée pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$.^[77]

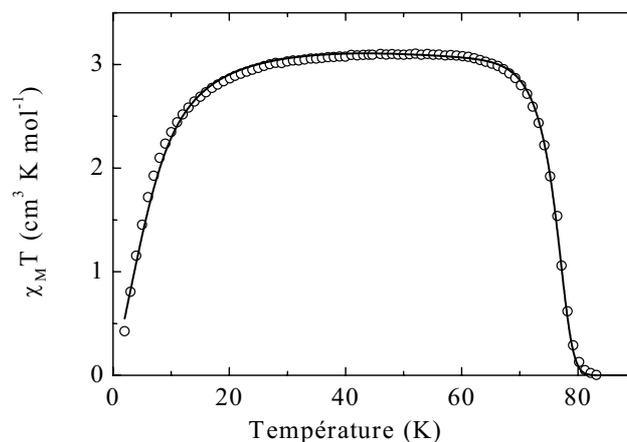


Figure I.22 : Courbes expérimentale (o) et simulée (—) de la mesure du T(LIESST) pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ avec $g = 2,18$; $D = 18 \text{ cm}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 2,10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 1,10^6 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 1100 \text{ cm}^{-1}$; $E_a^* = 120 \text{ cm}^{-1}$.^[77]

I.4.2 - Base de données T(LIESST)

L'examen attentif de la littérature montre que la première expérience ayant un profil proche d'une courbe T(LIESST) est celle décrite originalement par Hauser en 1985.^[53c] En 1986, Herber rapporte la première détermination d'une température limite de relaxation, notée T_2 , à partir d'une étude par spectroscopie infrarouge.^[78] Cette expérience basée sur la variation de la vibration ν_{CN} est restée, toutefois, sans réelle suite.

La première base de données a été rapportée par Létard et Capes en 1999.^[72] La Figure I.23 présente la variation du T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ d'un ensemble de 17 composés (cf. Annexe 3). L'examen attentif de ces résultats a conduit les auteurs à proposer l'existence de droites parallèles définies par $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ avec $T_0 = 100$ et 120 K. Le raisonnement a consisté à comparer, pour un ligand L donné, les propriétés T(LIESST)- $T_{1/2}$ du couple $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCSe})_2]$. Il a été constaté que plusieurs couples définissaient un tissu de droites parallèles. A titre d'exemple, sur la première droite $T_0 = 100$ K sont placés les couples $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCX})_2]$ (composés 11 et 12) et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ (1 et 2). La seconde droite $T_0 = 120$ K correspond aux composés $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ (13 et 14) et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (7 et 8). Les notations des ligands sont PM-AzA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(phénylazo)aniline, abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, PM-FIA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(2-amino)fluorène et phen = 1,10-phénanthroline.

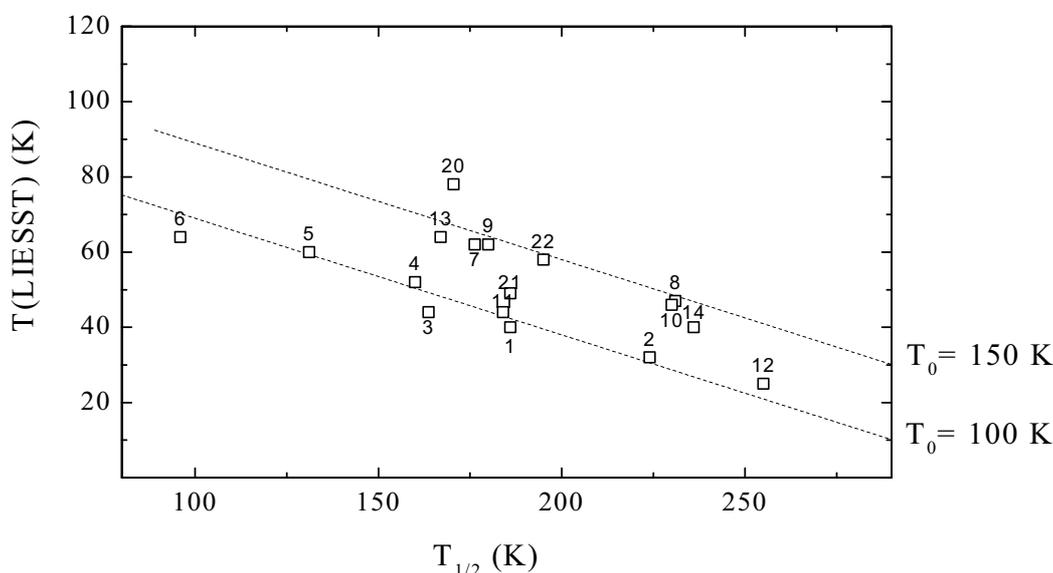


Figure I.23 : T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ pour une série de composés à transition de spin.^[72] Les données magnétiques et photomagnétiques de ces composés sont rapportées en Annexe 3.

I.4.3 - Remarques et objectifs

Le photomagnétisme des composés à TS, et plus concrètement l'effet LIESST, est un domaine largement interdisciplinaire qui implique depuis une vingtaine d'années chimistes, physiciens et théoriciens. Toutefois, il est encore difficile pour le chimiste de prédire le comportement d'un complexe sous l'effet de la lumière. Il est ainsi impossible d'orienter les synthèses vers la conception des systèmes possédant de longues durées de vie de l'état excité à haute température. Ceci est d'autant plus préjudiciable que le phénomène de commutation optique à l'état solide offre des perspectives intéressantes pour le développement futur de dispositifs moléculaires. La durée de vie de l'état excité apparaît aujourd'hui comme le premier verrou technologique.

Au cours des dernières années, divers travaux ont été menés au sein du groupe de Sciences Moléculaires de l'ICMCB. La notion de $T(\text{LIESST})$, température de perte de l'information photo-inscrite, a notamment été introduite. Par ailleurs, la construction d'une base de données $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$ a été proposée et la relation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ a été avancée avec l'existence de deux droites exploratrices, $T_0 = 100$ et 120 K.

Cette thèse s'inscrit dans la suite logique de ce travail. L'idée maîtresse est de tenter d'identifier les paramètres capables d'accroître la durée de vie de l'état excité HS. Pour cela, nous avons tout d'abord décidé d'enrichir notre base de données $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$. La Partie II est ainsi consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un ensemble de complexes du Fe(II) contenant le ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp). L'influence des facteurs tels que la nature de l'anion, le degré d'hydratation et la coopérativité, sera analysée. Différentes stratégies pour accroître T_0 seront présentées, discutées et critiquées. La Partie III sera dédiée à la synthèse et à la caractérisation de complexes du Fe(II) à base de ligands tri, penta et hexadentes. Le rôle joué par la sphère de coordination sur les propriétés photomagnétiques sera ainsi particulièrement analysé. Au cours de nos discussions, différents résultats de la littérature seront repris afin d'avoir une vue d'ensemble et de dégager quelques tendances générales.

I.5 - Bibliographie

- 1 a) L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13 (1931) 809 ; b) L. Cambi, L. Szegö, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei A*, 15 (1932) 266 ; c) L. Cambi, L. Szegö, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei B*, 15 (1932) 329 ; d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64 (1931) 259 ; *ibid* 66 (1933) 656 ; e) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70 (1937) 2067.
- 2 J.S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A*, 235 (1956) 23.
- 3 C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 538.
- 4 R.C. Stoufer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3732.
- 5 W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1184.
- 6 A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc. A*, 280 (1964) 235.
- 7 H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* 94 (1989) 67.
- 8 P. Gütllich, *Structure and Bonding* (Berlin), 44 (1981) 83.
- 9 a) R.C. Stouter, D.W. Smith, E.A. Cleavenger, T.E. Norris, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1167 ; b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 589 ; c) J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* 16 (1992) 255 ; d) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5535 ; e) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5457.
- 10 a) W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 700 ; b) P. Gütllich, B.R. Mc Garvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3704 ; c) W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 915 ; d) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2722 ; e) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3977.
- 11 a) J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7883 ; b) M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7669 ; c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organomet.* 6 (1987) 1912.
- 12 a) P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 241 ; b) L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3503.
- 13 a) D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1322 ; b) M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 4 (1993) 421.
- 14 H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofmann, B. Zimmer-Gasser, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 27.
- 15 a) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C.M. Jay, *New J. Chem.* 20 (1996) 503 ; b) O. Kahn, C.M. Jay, *Science*, 279 (1998) 44.
- 16 P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 1024.
- 17 P. Gütllich, R. Link, A.X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin 1978.

- 18 a) R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4442 ; b) T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 119.
- 19 a) H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 293 ; b) L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 173.
- 20 F. Grandjean, G.J. Long, B.B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J.D. Holcomb, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4406.
- 21 G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues, *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers 1996, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- 22 J.R. Sams, T.B. Tsin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 488.
- 23 W.L. Driessen, P.H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 217.
- 24 P.L. Franke, J.G. Haasnoot, A.P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta*, 59 (1982) 5.
- 25 J.G. Haasnoot, *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers 1996, Dordrecht, Les Pays-Bas, 29.
- 26 V. Petrouleas, J.P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 21.
- 27 a) S.M. Nelson, P.D.A Mc Llroy, C.S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1986) 991 ; b) S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3240.
- 28 C.K. Jørgensen, *Thèse de l'université de Copenhague*, 1957.
- 29 S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions, Pure Appl. Phys.* 33 (1970)
- 30 H.L. Schäfer, G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*, Wiley-interscience, 60 (1969).
- 31 J. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3008.
- 32 a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432 ; b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- 33 E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 48.
- 34 E. König, G. Ritter, *Sol. State Comm.* 18 (1976) 279.
- 35 H. Köppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 348.
- 36 J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650.
- 37 A. Bousseksou, H.C. Machado, F. Varret, *J. Phys. I France*, 5 (1995) 747.
- 38 V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545.
- 39 E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* 85 (1985) 219.

- 40 a) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Japan.* 33 (1972) 575 ; b) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 555.
- 41 C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- 42 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, (1993) 53.
- 43 a) T. Buchen, P. Gütllich, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1134 ; b) K.H. Sugiyarto, K. Weitner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 50 (1997) 869 ; c) M. Sorai, J. Ensling, K.M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* 20 (1977) 197 ; d) B. Hutchinson, L. Daniels, E. Henderson, P. Neill, G.J. Long, L.W. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 1003 ; e) R.N. Sylva, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 479 ; f) G. Ritter, E. König, W. Irlner, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 224 ; g) Z.J. Zhong, J.Q. Tao, Z.Yu, C.Y. Dun, Y.J. Liu, X.Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1998) 327.
- 44 a) J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10861 ; b) V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y.A. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545 ; c) P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A.E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie*, 4 (2001) 161.
- 45 W. Vreugdenhil, J.H. van Diemen, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, 9 (1990) 2971.
- 46 a) R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M.F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME-95*, 50 (1996) 15 ; b) M.F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, *3rd Spin Crossover Family Meeting*, Seeheim-Jugenheim, (1998).
- 47 J.G. Haasnoot, G. Vos, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.* 32b (1977) 1421.
- 48 a) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.* 15 (1991) 181 ; b) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* 4 (1992) 718 ; c) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Series*, 644 (1996) 298 ; d) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A.* 354 (1996) 359 ; e) C. Jay, O. Kahn, J. Krober, EP0543465.
- 49 J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928 (1992).
- 50 a) J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 234 (1993) 247 ; b) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 47.
- 51 M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New. J. Chem.* (1999) 179.
- 52 A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* 12 (1999) 2117.
- 53 a) S. Decurtins, P. Gütllich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1 ; b) S. Decurtins, P. Gütllich, C.P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 430 ; c) S. Decurtins, P. Gütllich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2174.
- 54 A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 543.
- 55 A. Hauser, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 2741.

- 56 a) E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Güttlich, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074 ; b) J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Güttlich, *Z. Phys. B.* 100 (1996) 523 ; c) L. Wiehl, *Acta. Cryst. B*, 49 (1993) 289.
- 57 C. Enachescu, A. Hauser, *TMR-Thermal and Optical Switching of Spin-State*, Seeheim (2002).
- 58 a) J.J. Mc Garvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 906 ; b) C. Creutz, M. Chou, T.L. Netzel, M. Okomura, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1309.
- 59 C.L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6981.
- 60 A. Hauser, P. Güttlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4245.
- 61 T. Buchen, P. Güttlich, *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 262.
- 62 A. Hauser, J. Adler, P. Güttlich, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 468
- 63 J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3020.
- 64 A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 65.
- 65 J. Jeftic, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 458.
- 66 O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 335 (1999) 541.
- 67 a) T. Kohlhas, H. Spiering, P. Bütlich, *Z. Phys. B.* 102 (1997) 455, b) H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids*, 59 (1998) 265
- 68 B. Hoo, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, 17 (2000) 449.
- 69 a) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710 ; b) e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* 17 (1995) 17 ; c) J. Jeftic, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1743 ; d) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990) 507.
- 70 E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
- 71 A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- 72 a) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 115 ; b) L. Capes, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2000.
- 73 A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J.B*, 6 (1998) 183.
- 74 a) L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2246 ; b) J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Güttlich, *Monat. Chem.* (2002)
- 75 a) J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10630 ; b) G. Chastanet, A.B. Gaspar, J.A. Real, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* (2001) 819.
- 76 A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 471.
- 77 G. Chastanet, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2002.
- 78 a) R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 847 ; b) R. Herber, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 173.

PARTIE II

Propriétés magnétiques et photomagnétiques de complexes du Fe(II)

II.1 – Introduction	57
II.2 – Famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)	59
II.3 – Existence des droites T(LIESST) vs $T_{1/2}$	92
II.4 – Identification des paramètres influant sur T_0	96
II.5 – Conclusion	105
II.6 – Bibliographie	107

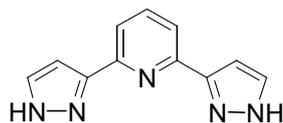
II.1 - Introduction

Sur la base des travaux décrits dans la littérature, il est maintenant admis que le phénomène de TS thermique de l'ion Fe(II) est habituellement associé à un complexe dont la sphère de coordination est de type FeN_6 .^[1] En réalité, deux grandes classes de composés existent selon la nature neutre ou cationique du complexe.

Les complexes neutres ont pour formule générale $[\text{Fe}(\text{L})_x(\text{A})_2]$. Le ligand L est monodente, bidente ou tétradente avec, respectivement, x égal à 4, 2 ou 1. Le ligand A est l'unité anionique NCS ou NCSe, et dans certains cas $(\text{N}(\text{CN})_2)$.^[2]

Les complexes cationiques sont, quant à eux, de type $[\text{Fe}(\text{L})_y]^{2+}$ où y est égal à 6, 4 ou 2 selon que le ligand L est monodente, bidente ou tridente. La neutralité de ces complexes est obtenue à partir d'une grande variété d'anions non coordinants qui influent plus ou moins sur les propriétés magnétiques.

En ce qui concerne le photomagnétisme, divers travaux ont été rapportés tant dans la série des complexes neutres que cationiques.^[1,3] Dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné le système cationique à base de ligand tridente 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) (Schéma II.1). Ce ligand est caractérisé par trois sites de ligantation de type imine contenant un groupement pyridine et deux groupements pyrazole. Depuis les travaux de Goodwin, il est connu que la famille du $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\text{-solv}$ présente une large variété de comportements magnétiques selon la nature de l'anion et des molécules de solvant incorporées. La synthèse et la caractérisation des systèmes à base de BF_4 ,^[4,5] ClO_4 ,^[4] PF_6 , Br, I, NO_3 ,^[5] CF_3SO_3 ,^[6] NCS^[7] et NCSe^[7] ont notamment été décrites. Le phénomène de transition de spin thermique peut être incomplet, abrupt, avec ou sans hystérésis. Enfin, Goodwin et Gülich ont montré que les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ^[8] et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[9] possédaient des propriétés photomagnétiques totalement originales. La durée de vie de l'état métastable HS photo-induit, par exemple à 100 K, était beaucoup plus longue que celles décrites traditionnellement.^[10]



bpp

Schéma II.1 : Schéma du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp).

L'étude de la famille de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ est donc très intéressante. Nous allons pouvoir analyser les propriétés magnétiques et photomagnétiques de cet ensemble de complexes en limitant les modifications de la sphère locale de coordination. Cette dernière, en effet, indépendamment de la nature de l'anion ou du degré de solvatation, reste constituée par les deux ligands bpp. La comparaison systématique des différents composés devrait donc permettre de confirmer ou d'infirmer la présence des droites T(LIESST) vs $T_{1/2}$. Par ailleurs, des informations précieuses sur une quelconque influence de la nature de l'anion ou/et du degré d'hydratation des complexes sur les propriétés photomagnétiques seront certainement collectées. Enfin, il devrait être possible d'étudier le rôle de la coopérativité sur le maintien de l'information photo-inscrite. L'influence de ce dernier facteur est en effet particulièrement controversée.

II.2 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)

II.2.1 - Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine, bpp

La synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) est réalisée en deux étapes suivant la méthode décrite par Lin et Lang.^[11] La première étape consiste à préparer la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-[3-diméthylamino-2-propène-1-one] (Schéma II.2). Une suspension de 2,6-diacétylpyridine (20 g, $6 \cdot 10^{-2}$ mol) dans du N,N-diméthylformamide diméthyl acétal (10 mL, $14 \cdot 10^{-2}$ mol) est portée au reflux pendant 10 h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et le précipité lavé plusieurs fois à l'acétone. 11,2 g ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) de poudre jaune pâle sont obtenus (Rdt = 67 %). **RMN ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm : 3,0 (s, 6H, CH₃) ; 3,2 (s, 6H, CH₃) ; 6,6 (d, 2H, CO-CH) ; 7,9 (m, 3H, H_{ar}) ; 8,2 (d, 2H, CH-N).

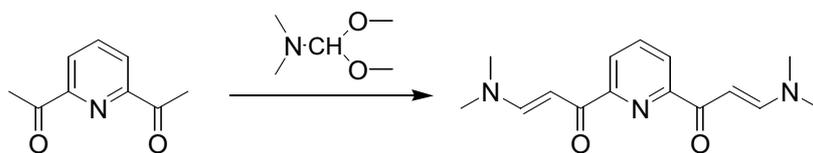


Schéma II.2 : Voie de synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-[3-diméthylamino-2-propène-1-one].

La deuxième étape consiste en l'obtention de la 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) à partir du composé précédent et de l'hydrazine (Schéma II.3). 11 mL ($23 \cdot 10^{-2}$ mol) d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés à une suspension de 11 g ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-[3-diméthylamino-2-propène-1-one] dans 50 mL d'éthanol. L'ensemble est agité pendant 3 h à température ambiante. Après ajout de 50 mL d'eau glacée, un précipité blanc se forme immédiatement. Ce précipité est filtré et lavé trois fois à l'eau froide, puis recristallisé dans du méthanol. On récupère 13,5 g d'un solide blanc (Rdt = 86 %). **RMN ¹H** (DMSO-d₆, 300 MHz) δ ppm : 6,8 (d, 2H, CH) ; 7,5 (d, 2H, CH) ; 7,6 (m, 3H, H_{ar}) ; 12,9 (s, 1H, NH) ; 13,3 (s, 1H, NH).

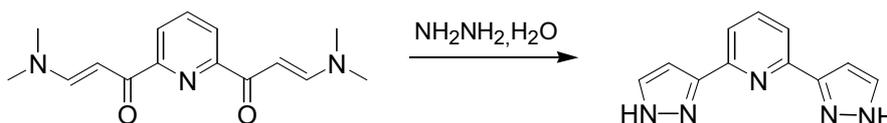


Schéma II.3 : Voie de synthèse de la 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp).

II.2.2 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I

Les dérivés chloré, bromé et iodé ont été synthétisés et caractérisés au laboratoire selon le mode opératoire décrit par Sugiyarto et Goodwin.^[5] Les analyses centésimales sont rassemblées dans l'Annexe 2. La perte de molécules de solvation a été suivie par analyse thermogravimétrique et la teneur en eau calculée. Les propriétés magnétiques ont été déterminées avant et après déshydratation. L'étude des propriétés photomagnétiques a été réalisée pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$.

II.2.2.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique

a) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$ avec $n = 5, m = 1$ et $n = m = 0$

Dans un bicol placé sous atmosphère d'azote, le ligand bpp (0,21 g, 10^{-3} mol) est solubilisé à chaud (60°C) dans de l'éthanol dégazé (10 mL). Une solution de chlorure de fer (0,10 g, $5 \cdot 10^{-4}$ mol) dans de l'eau (5 mL) est alors ajoutée goutte à goutte. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation à chaud pendant 1 heure. Après refroidissement, quelques mL d'éther éthylique sont ajoutés. Le précipité formé, de couleur rouge marron, est ensuite filtré. 0,23 g de poudre rouge marron est récupéré (Rdt = 63 %).

L'analyse thermogravimétrique du complexe chloré révèle une perte de masse graduelle de 19,0 % entre 290 K et 400 K (Figure II.1-a), suggérant un départ de 7 molécules d' H_2O ou de 5 molécules d'eau et 1 molécule d'éthanol. Les analyses centésimales reportées en Annexe 2 semblent plutôt en faveur de cette dernière hypothèse. Enfin, notons que le phénomène de déshydratation s'accompagne d'une faible modification de la couleur (rouge-marron au marron foncé). La couleur du composé après déshydratation s'est avérée stable sur une échelle de plusieurs mois.

b) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 6$ et 0

Le dérivé bromé est obtenu, quant à lui, par addition à chaud d'une solution aqueuse saturée de KBr (5 mL) sur une solution éthanol/eau contenant $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol). Après 2 heures à -18°C , le précipité formé est filtré et lavé à l'eau. 0,36 g de poudre rouge est obtenu (Rdt = 99 %).

La Figure II.1-b rapporte l'analyse thermogravimétrique du produit fraîchement synthétisé. Une perte en masse graduelle est observée (12,5 %) entre 300 K et 375 K. Au regard de ce résultat et de l'analyse centésimale (Annexe 2), il peut être proposé que la perte en masse corresponde au départ de 6 molécules d'eau. Goodwin avait, quant à lui, décrit les propriétés du composé pentahydraté.^[5] Il avait constaté une forte modification de la couleur du composé au cours de la déshydratation et un comportement fortement hygroscopique pour la forme anhydre. Dans notre cas, nous avons observé le changement de couleur du rouge

foncé au jaune clair (cf. II.2.2.3) au cours de l'étape de déshydratation. Toutefois, la forme anhydre du composé bromé, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$, s'est révélée stable. Aucune modification de couleur n'a été observée et même après plusieurs mois de stockage l'échantillon conserve la couleur jaune, typique du composé anhydre.

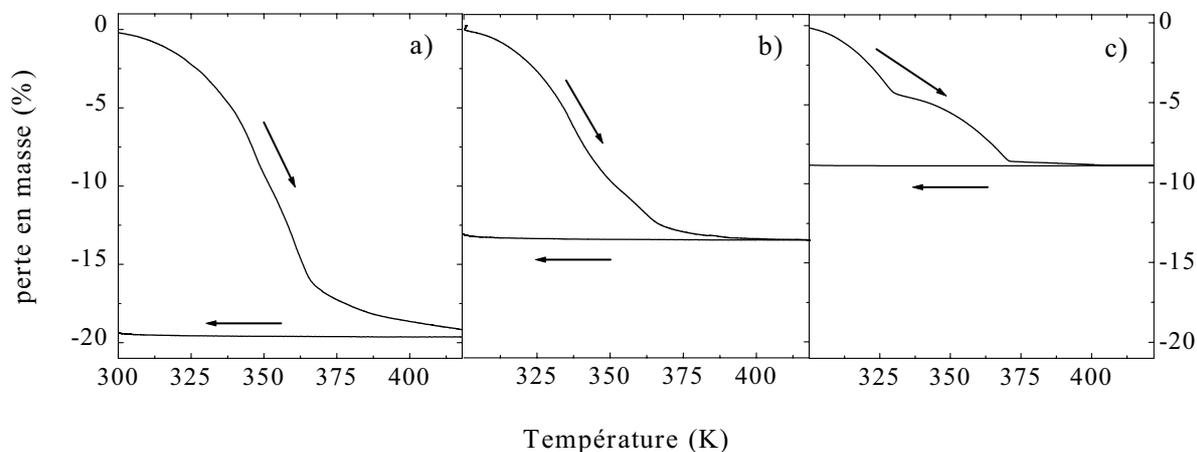


Figure II.1 : Analyse thermogravimétrique des composés : a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$, b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

c) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 4, 2$ et 0

Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par addition d'une solution aqueuse saturée d'iodure de sodium (5 mL) sur une solution EtOH/ H_2O contenant $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol). Après une heure à -18°C , le précipité marron-rouge formé est filtré puis lavé à l'eau. 0,28 g de poudre (Rdt = 34 %) est récupéré.

L'analyse thermogravimétrique (Figure II.1-c) réalisée entre 290 et 450 K montre une perte de masse en deux étapes d'amplitudes équivalentes. La première perte de masse se situe entre 290 et 330 K et la deuxième entre 330 et 370 K. La perte de masse totale (290-380 K) est estimée à 8,9 %, soit le départ de 4 molécules d'eau pour la forme hydratée et 2 molécules d'eau pour la forme partiellement hydratée (chauffage à 330 K). De tels résultats sont en accord avec les travaux décrits par Goodwin et coll.^[5]

Enfin notons que la déshydratation partielle ou totale du dérivé iodé est accompagnée d'une forte modification de couleur. Les formes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$ sont, respectivement, rouge-marron, orange et jaune vif. La couleur jaune vif observée pour la forme anhydre juste après analyse thermogravimétrique est toutefois très instable. Elle se transforme rapidement (quelques minutes) en orange, suggérant une réhydratation partielle du composé.^[5]

II.2.2.2 - Etude structurale

L'obtention de cristaux en chimie moléculaire est une étape souvent particulièrement délicate. Plusieurs méthodes ont été utilisées en vue d'obtenir des monocristaux des composés bromé et chloré ; i) technique dite « des tubes en H » ii) diffusion lente d'un non solvant dans une solution du complexe (tube à essai) et iii) évaporation lente d'un solvant. Seul les monocristaux du composé hydraté $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus. La technique utilisée est une diffusion lente d'acétone dans une solution éthanol-eau (1:1) du complexe. Les cristaux se présentent sous la forme de cubes rouges.

Le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) avec des paramètres de réseau $a=8,0825(4)$ Å, $b=13,3726(8)$ Å, $c=15,1583(10)$ Å, $\alpha=74,777(3)^\circ$, $\beta=82,802(3)^\circ$ et $\gamma=78,574(3)^\circ$. La Figure II.2 présente une vue ORTEP de la partie cationique du composé. L'atome de Fe(II) est coordonné à 6 atomes d'azote. Les ligands 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine sont en positions méridionales d'un octaèdre distordu. Globalement la structure moléculaire est proche de celles préalablement décrites pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[5] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^[5] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^[6] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[7] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ ^[7] et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{NO}_2$.^[7]

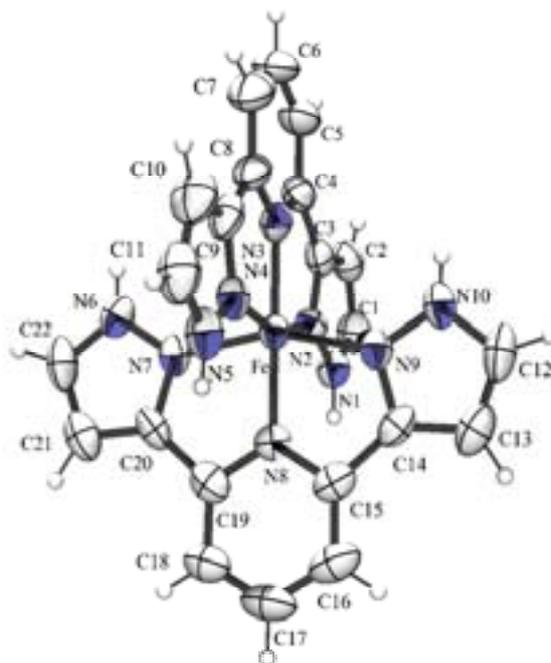


Figure II.2 : Vue ORTEP de la partie cationique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le Tableau II.2 présente une sélection de longueurs et d'angles de liaison. La distorsion de l'octaèdre se manifeste principalement par une compression tétraédrique, comme l'atteste l'angle moyen N-Fe-N intra-ligand égal à $79,6^\circ$. Cette compression tétraédrique est typique des complexes $[\text{Fe}(\text{L}_{\text{NNN}})_2]^{2+}$ contenant deux ligands de type triimine en position méridionale.^[12] La distance entre le fer et les groupements pyridine est inférieure à celle du

groupe pyrazole : $\bar{d}(\text{Fe-N}_{\text{py}}) = 1,914 \text{ \AA}$ contre $\bar{d}(\text{Fe-N}_{\text{prz}}) = 1,964 \text{ \AA}$, de façon analogue aux dérivés iodé et tétrafluoroborate : $\bar{d}(\text{Fe-N}_{\text{py}}) = 1,92 \text{ \AA}$ et $\bar{d}(\text{Fe-N}_{\text{prz}}) = 1,97 \text{ \AA}$.^[5] La distance moyenne Fe-N (1,947 Å) est typique d'un complexe FeN₆ dans son état BS^[13] et très proche de celle décrite pour les dérivés iodé et tétrafluoroborate (1,953 Å),^[5] et triflate (1,946 Å).^[6]

Tableau II.1 : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) de liaison pour le composé [Fe(bpp)₂]Br₂·6H₂O.

N(2)-Fe(1)	1.959(5)	N(8)-Fe(1)-N(3)	179.4(2)	N(2)-Fe(1)-N(7)	93.59(19)
N(3)-Fe(1)	1.920(5)	N(8)-Fe(1)-N(2)	100.8(2)	N(9)-Fe(1)-N(7)	159.0(2)
N(4)-Fe(1)	1.972(5)	N(3)-Fe(1)-N(2)	79.6(2)	N(8)-Fe(1)-N(4)	99.9(2)
N(7)-Fe(1)	1.962(5)	N(8)-Fe(1)-N(9)	79.6(2)	N(3)-Fe(1)-N(4)	79.7(2)
N(8)-Fe(1)	1.907(5)	N(3)-Fe(1)-N(9)	100.0(2)	N(2)-Fe(1)-N(4)	159.3(2)
N(9)-Fe(1)	1.960(5)	N(2)-Fe(1)-N(9)	90.22(19)	N(9)-Fe(1)-N(4)	94.10(19)
		N(8)-Fe(1)-N(7)	79.4(2)	N(7)-Fe(1)-N(4)	89.58(19)
		N(3)-Fe(1)-N(7)	101.0(2)		

La distorsion de l'octaèdre peut être quantifiée par l'estimation du paramètre Σ (formule II.1).^[14] Par rapport à l'octaèdre parfait ($\Sigma = 0^\circ$), la valeur obtenue ($\Sigma = 92^\circ$) indique une forte distorsion. Cette valeur suggère également que l'ion Fe(II) de la forme hydratée se trouve dans l'état BS. La valeur Σ des complexes [Fe(bpp)₂]X₂·solv dans l'état BS est en général autour de 90° , contre 140° pour l'état HS (cf. Annexe 3).

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|) \quad (\text{II.1})$$

La Figure II.3 présente une vue du réseau cristallin du composé [Fe(bpp)₂]Br₂·6H₂O le long de l'axe a. Le taux d'occupation d'une des molécules d'eau est assez incertain. Ainsi, le nombre final de molécules d'eau par unité [Fe(bpp)₂]Br₂ peut être estimé à 5,5 ou à 6. Par ailleurs, on peut remarquer que les molécules d'eau s'agencent dans l'axe des unités cationiques. Trois des quatre groupes >NH des ligands bpp présentent de très courtes distances (de l'ordre de 2,7 Å) avec les molécules d'eau et l'angle NHO est de l'ordre de 167° à 176° . Le quatrième groupe >NH est, quant à lui, relativement proche de l'anion Br(1). La distance d(Br-H) est 3,28 Å et l'angle NHBr est $167,83^\circ$.

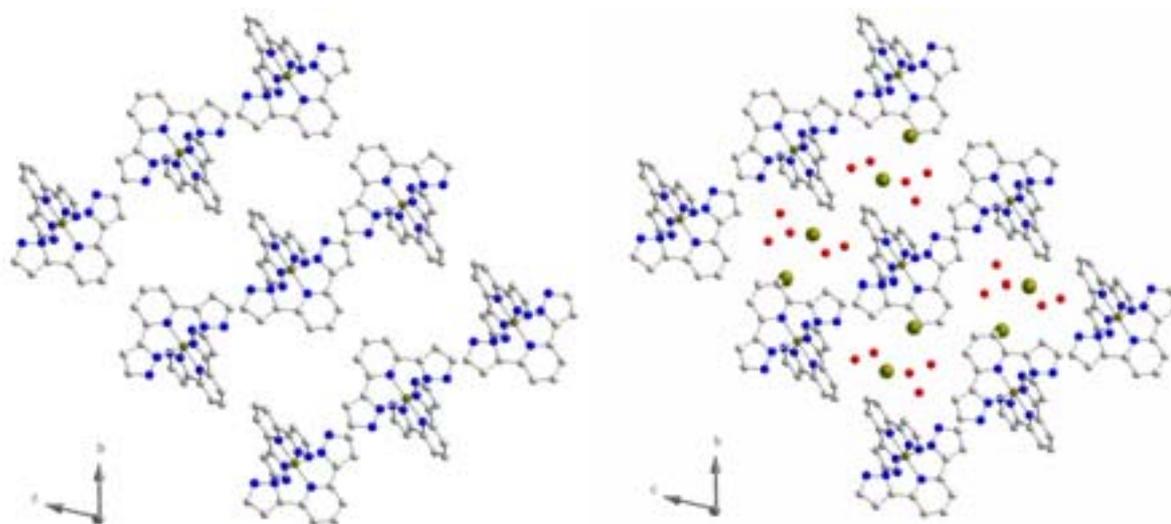


Figure II.3 : Vue du réseau H₂O / Br dans la structure du composé [Fe(bpp)₂]Br₂·6H₂O.

Ce tissu d'interactions hydrogène au sein de la structure avait été préalablement décrit par Goodwin.^[5] Cet auteur avait même attribué l'état BS de la forme hydratée à une augmentation de la densité électronique du groupe pyrazole en raison des liaisons hydrogène impliquant le site >NH. Malheureusement, aucune structure de la forme anhydre n'a été décrite à ce jour. Toutes nos tentatives de déshydratation du composé [Fe(bpp)₂]Br₂·6H₂O se sont accompagnées d'une perte de cristallinité.

II.2.2.3 - Caractérisation par réflectivité optique

Au cours des mesures thermogravimétriques des dérivés [Fe(bpp)₂]Cl₂·5H₂O·EtOH, [Fe(bpp)₂]Br₂·6H₂O et [Fe(bpp)₂]I₂·4H₂O, il a été signalé à plusieurs reprises un changement de couleur entre les phases hydratées et déshydratées. Depuis les travaux initiés par Kahn^[15] et Varret,^[16] il est bien connu que le phénomène de TS peut être suivi par modification de la couleur d'un matériau en enregistrant le signal de réflectivité. Ceci a permis, en outre, de caractériser les dérivés de la famille des tétrazoles^[17] et triazoles.^[18]

La Figure II.4 rapporte les mesures effectuées sur les dérivés [Fe(bpp)₂]Br₂·nH₂O et [Fe(bpp)₂]I₂·nH₂O. Le comportement de ces deux composés est similaire. La première augmentation de la température entraîne une brusque modification de la lumière réfléchie autour de 320-360 K pour le dérivé bromé et 325-340 K pour l'analogue iodé. Les cycles thermiques suivants conduisent au changement de couleur réversible autour de 245 K pour le dérivé bromé et 234 K pour l'analogue iodé. Ce type de comportement peut être analysé de la façon suivante. Par analogie avec l'étude thermogravimétrique (cf. II.2.2.1), la forte modification optique observée lors de la première montée en température reflète, très probablement, l'étape de déshydratation tandis que les changements observés par la suite suggèrent la présence d'une transition de spin thermique pour les dérivés bromé (T_{1/2} ≈ 245 K) et iodé (T_{1/2} ≈ 234 K). Notons, toutefois, que dans le cas du composé iodé une inconnue

persiste concernant le taux d'hydratation de la forme obtenue après chauffage à 380 K. Selon l'analyse thermogravimétrique, la forme anhydre pourrait être obtenue. Cependant, le caractère fortement hygroscopique du composé iodé ne permet pas d'exclure l'obtention de la forme dihydratée (cf. propriétés magnétiques et photomagnétiques).

Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$, aucune modification significative du signal de réflectivité n'a été enregistrée, tant au cours de la première montée en température (290-380 K) que des cycles thermiques suivants (380-150 K). Ceci est en accord avec l'absence de changement de couleur observée entre la forme hydratée (rouge-marron) et la forme anhydre (marron foncé) après analyse thermogravimétrique.

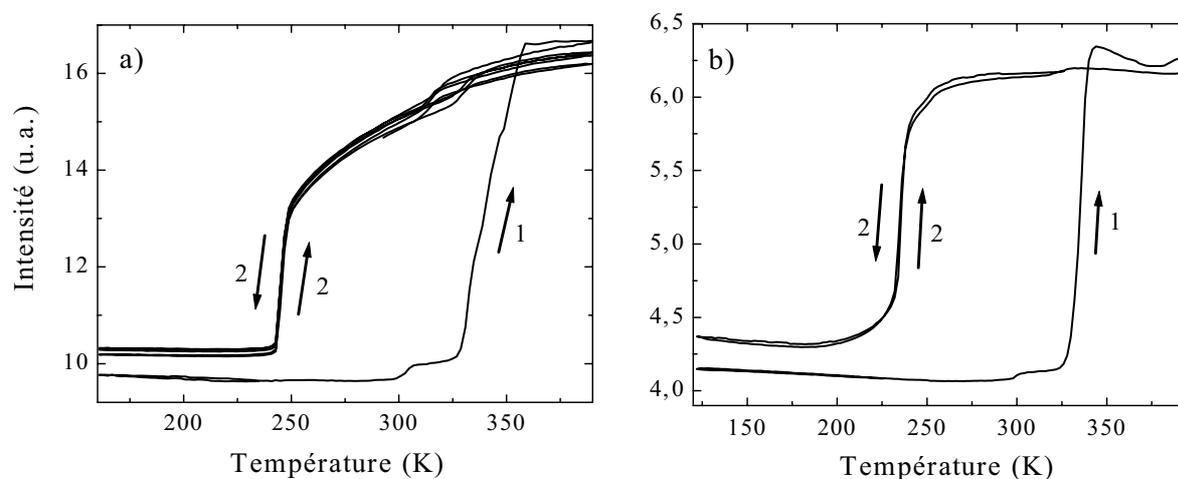


Figure II.4 : Réflectivité optique des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 0$) et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 2$ ou 0).

II.2.2.4 - Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ est présenté sur la Figure II.5-a. Cette expérience combine les mesures des susceptomètres à azote (77-350 K) et four (300-800 K). Initialement le produit $\chi_{\text{M}}T$ à température ambiante ($0,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est caractéristique d'un état BS. Lorsque la température augmente, la réponse magnétique croît brutalement autour de 350 K. Le signal magnétique reste ensuite quasiment inchangé. La valeur atteinte à 425 K ($2,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est caractéristique d'un état HS. Cette modification autour de 350 K peut être attribuée à la déshydratation observée par analyse thermogravimétrique (Figure II.1-a). Le changement d'état de spin entre la forme hydratée $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (BS) et la forme anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ (HS) est conforme à l'augmentation de la densité électronique de l'atome d'azote du groupe pyrazole proposé par Goodwin.^[5]

Les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont, quant à elles, présentées sur la Figure II.5-b. A température ambiante, le produit $\chi_{\text{M}}T$ ($0,51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est

caractéristique d'un état BS. L'augmentation de la température au-delà de 350 K entraîne une brusque modification de la réponse magnétique. Le produit $\chi_M T$ atteint $3,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 400 K. Cette valeur reste ensuite inchangée lors du refroidissement jusqu'à environ 260 K, puis chute brutalement autour de 250 K. Les cycles thermiques suivants révèlent une hystérésis thermique de 4 K située à $T_{1/2\downarrow} = 250 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 254 \text{ K}$. De tels résultats démontrent, d'une part, le phénomène de TS associée au processus de déshydratation du complexe hexahydraté (analyse thermogravimétrique, Figure II.1-b) et d'une autre part, une TS thermique avec hystérésis pour le composé anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$.

La Figure II.5-c rapporte le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Globalement l'expérience est proche de celle du dérivé bromé. Une forte modification du signal magnétique est, tout d'abord, observée autour de 310 K attribuable à une déshydratation partielle avec formation du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cf. analyse thermogravimétrique, Figure II.1-c). Par la suite, une TS thermique graduelle est observée à $T_{1/2\downarrow} = 228 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 234 \text{ K}$. Le comportement magnétique du composé totalement anhydre, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$, n'a pas pu être mesuré en raison du caractère fortement hygroscopique du composé.

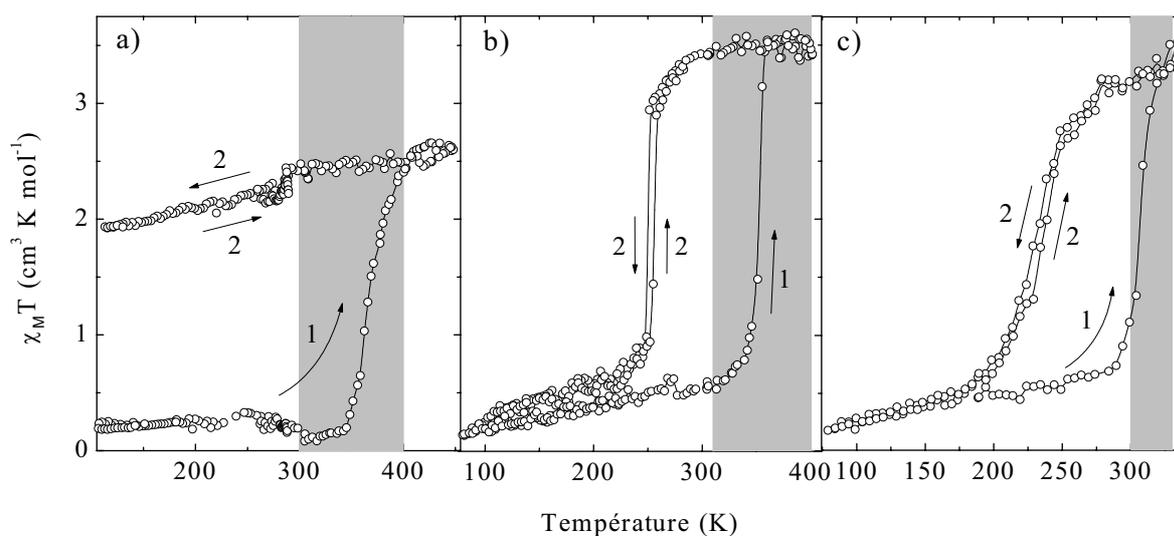


Figure II.5 : Comportement magnétique des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$, b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La zone grise correspond à la plage de température de déshydratation obtenue par ATG (cf. Figure II.1).

II.2.2.5 - Propriétés photomagnétiques

a) *Mesure du T(LIESST)*

◆ Diverses tentatives ont été menées afin d'étudier les propriétés photomagnétiques des dérivés hydratés. Seul l'irradiation du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a permis la population significative de l'état HS. L'expérience a été réalisée à 10 K dans la cavité d'un magnétomètre SQUID, couplé à une source lumineuse émettant à 647 nm. L'échantillon à 10 K est

initialement BS (Figure II.6). L'irradiation provoque une rapide augmentation du produit $\chi_M T$ et après 30 minutes, la valeur limite est $0,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (population d'environ 15 % d'état HS). La valeur du T(LIESST) est ensuite estimée en augmentant lentement la température ($0,3 \text{ K/min}$, cf. I.4.1.1). Le minimum de la dérivée $d\chi_M T/dT$, certes relativement mal défini, permet toutefois de situer le T(LIESST) autour de 40 K.

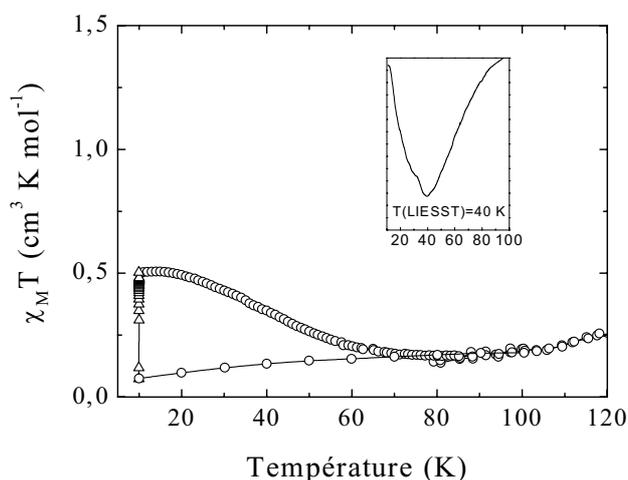


Figure II.6 : Mesure du T(LIESST) du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

♦ L'étude des propriétés photomagnétiques a également été réalisée sur les dérivés déshydratés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La Figure II.7 présente, à titre d'exemple, l'évolution de la réponse magnétique du $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ en fonction du temps d'irradiation à 10 K. Pour ce composé, l'état photostationnaire est atteint au bout de 15 minutes. La valeur magnétique indique dans ce cas une photoexcitation quasi-quantitative.

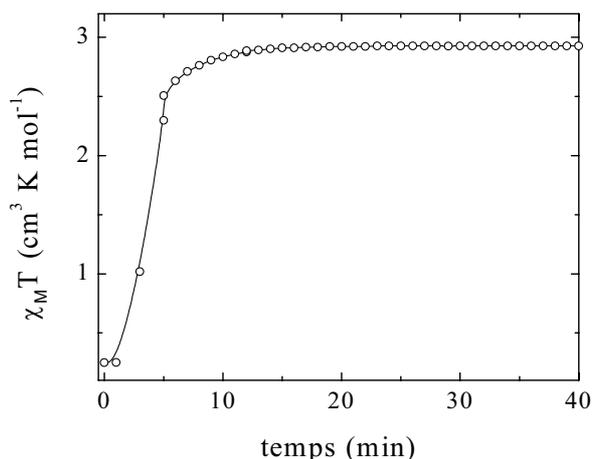


Figure II.7 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction du temps d'irradiation pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$.

Les Figures II.8-a et b rapportent, respectivement, la mesure du T(LIESST) des dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le comportement des deux composés est très similaire. Le produit $\chi_M T$ demeure quasiment constant jusqu'aux environs de 70 K, puis chute brutalement pour rejoindre la valeur initiale avant photoexcitation. Le T(LIESST) est 77 K pour les deux composés.

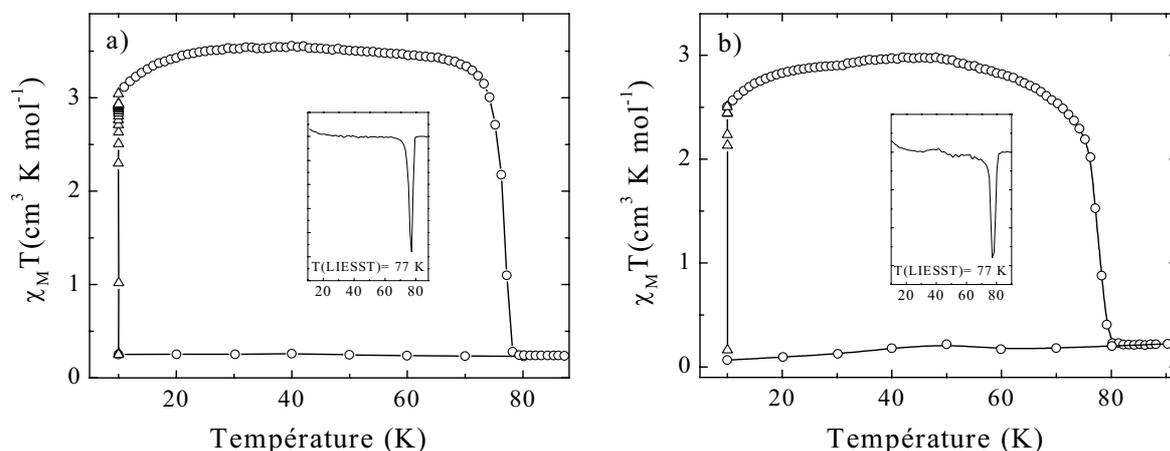


Figure II.8 : Mesure du T(LIESST) des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

En ce qui concerne le dérivé iodé, il est important de noter qu'en fonction de la phase mesurée divers T(LIESST) ont été obtenus. La Figure II.9 rapporte, à titre d'exemple, l'expérience réalisée avec la phase tétrahydratée. De plus amples études seront nécessaires afin d'identifier l'origine de ces épaulements. Il est en effet suspecté qu'une déshydratation partielle ou totale se produise au cours des étapes de ventilation du SQUID (purge de 10 à 15 minutes à température ambiante).

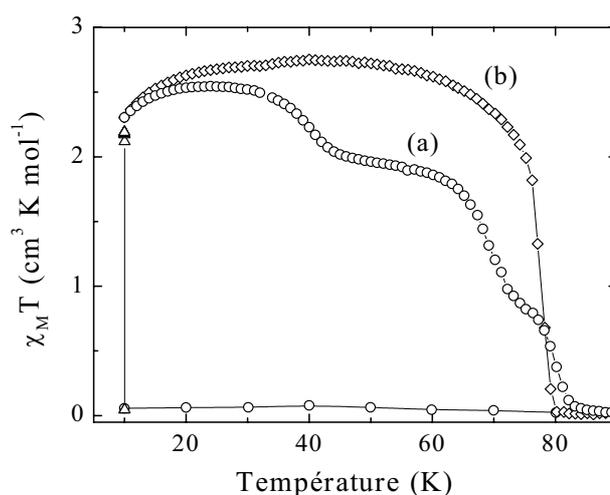


Figure II.9 : Expériences de mesure de T(LIESST) du dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) produit rouge brut, $n = 4$; (b) produit jaune issu de l'analyse thermogravimétrique, $n = 2$ ou 0.

b) *Processus de relaxation et simulation du T(LIESST) pour le composé [Fe(bpp)₂]Br₂*

La Figure II.10-a rapporte les cinétiques de relaxation du composé anhydre [Fe(bpp)₂]Br₂ enregistrées entre 50 et 78 K. Au-dessous de 50 K, les processus de relaxation sont très lents et aucune perte d'information photo-inscrite n'a pu être mise en évidence. Ceci provient certainement du fait que le régime tunnel gouverne le processus de relaxation. A l'opposé, les cinétiques au-dessus de 50 K sont beaucoup plus rapides. A titre d'exemple, le système à 68 K relaxe totalement en moins de 4 heures. L'allure des déclin est sigmoïdale, illustrant parfaitement la forte coopérativité du système^[19] (présence d'une hystérésis thermique, cf. Figure II.5-b). La paramétrisation des cinétiques de relaxation a été réalisée à l'aide de l'équation I.7 (cf. I.3.3.2). La Figure II.10-a montre le bon accord entre les données simulées et expérimentales. La Figure II.10-b présente le logarithme népérien de la constante de relaxation, $\ln[k_{HL}]$, en fonction de l'inverse de la température. Les paramètres thermodynamiques sont, respectivement, E_a [68-78] = 1066 cm⁻¹, $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ [68-78] = $2,0 \cdot 10^5$ s⁻¹ et E_a^* [68-78] \approx 190 cm⁻¹.

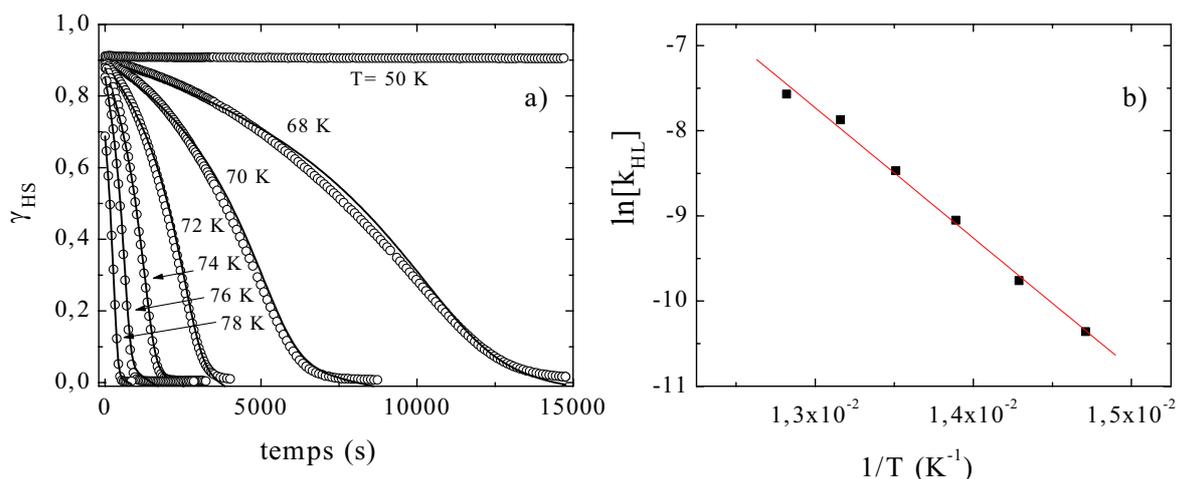


Figure II.10 : a) Cinétiques de relaxation du [Fe(bpp)₂]Br₂ à différentes températures. Les lignes continues représentent le meilleur ajustement ; b) Variation de $\ln[k_{HL}]$ en fonction de l'inverse de la température.

En ce qui concerne le domaine régi par effet tunnel, il est difficile d'estimer une constante de relaxation. La seule hypothèse raisonnable est de considérer que la dernière cinétique complète enregistrée à 68 K représente la valeur limite de $k_{HL}(T \rightarrow 0)$, soit une valeur inférieure à $2,3 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹. Ainsi, à partir de ces différentes données, l'expérience du T(LIESST) peut être simulée (cf. modèle Partie I.4.1.4). La Figure II.11 rapporte la comparaison entre la forme expérimentale et simulée. Le paramètre d'éclatement en champ nul (D) et le facteur de Landé (g) ont été ajustés. Cette comparaison démontre bien que les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'étude des cinétiques, sont réellement représentatifs du système.

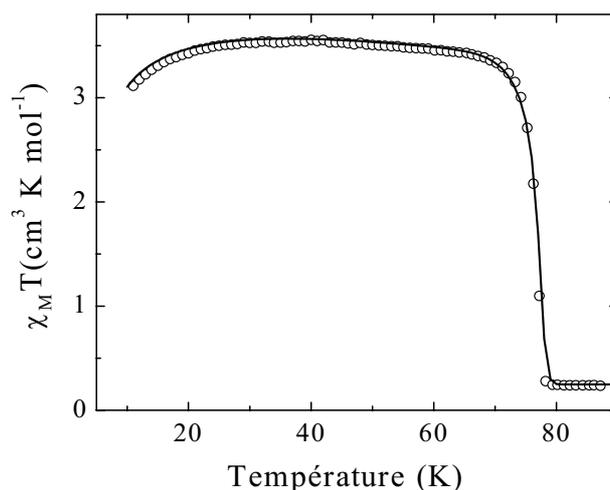


Figure II.11 : Courbes T(LIESST) du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ (o) expérimentale et (—) simulée avec $g = 2,19$, $D = 11$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 1070 \text{ cm}^{-1}$ et $E_a^* = 250 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.3 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec $\text{X} = \text{NCSe}$, NCS et $\text{N}(\text{CN})_2$

II.2.3.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique

Les complexes à base de NCS et NCSe ont été préparés au laboratoire suivant la procédure décrite par H. Goodwin.^[7] Cette méthode a également été utilisée pour préparer l'analogue $\text{N}(\text{CN})_2$.

Une solution aqueuse saturée de KNCS , de KNCSe ou de $\text{NaN}(\text{CN})_2$, selon le complexe visé, est ajoutée à chaud à une solution fraîchement préparée de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) dans un mélange éthanol/eau (2/1). Le précipité obtenu après refroidissement est ensuite filtré. 0,28 g de poudre orange vif de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Rdt = 89 %), 0,33 g de poudre rouge de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Rdt = 95 %) ou 0,20 g de poudre rouge de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{N}(\text{CN})_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Rdt = 66 %) est recueilli.

L'analyse thermogravimétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figure II.12-a) montre une perte en masse de 5,8 % à 330 K, attribuable au départ de 2 molécules d'eau. La Figure II.12-b rapporte l'évolution du spectre de masse en fonction du temps. Les pics détectés à $m = 18 \text{ g/mol}$ et 17 g/mol sont caractéristiques d'un départ de molécules d'eau. À l'inverse, l'absence de pic détectée à 40 g/mol démontre qu'aucune molécule d'éthanol n'est libérée. L'analyse centésimale du composé issu de l'analyse thermogravimétrique (Annexe 2) indique la présence de deux molécules d'eau résiduelle. Cela suggère que le composé fraîchement synthétisé est tétrahydraté, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et le composé après chauffage est dihydraté $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

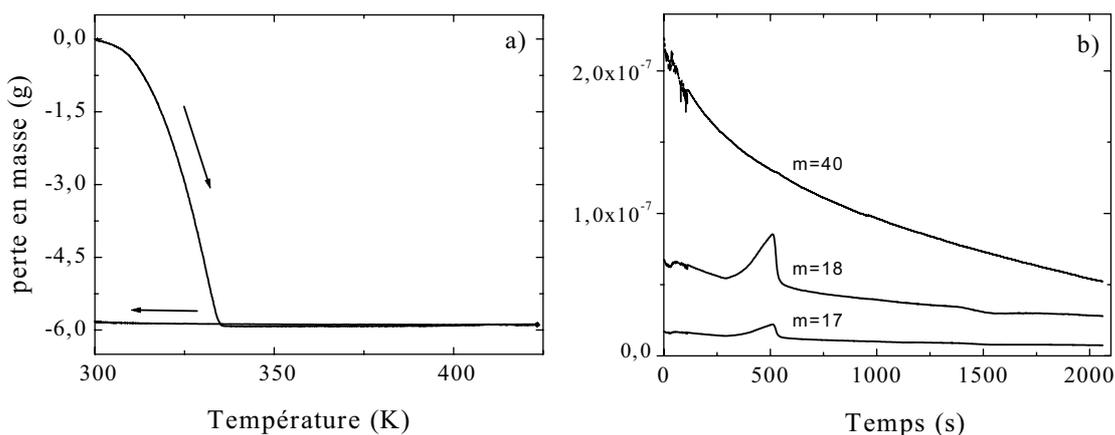


Figure II.12 : a) Analyse thermogravimétrique du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; b) Evolution des spectres de masse des poids moléculaires $m = 17$, $m = 18$ et $m = 40$ g/mol en fonction du temps.

L'analyse thermogravimétrique des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{N}(\text{CN})_2]_2$ a révélé une absence de perte en masse. Par exemple, le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{N}(\text{CN})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présente une perte en masse négligeable de l'ordre de 0,7 % entre 290 K et 480 K.

II.2.3.2 - Propriétés magnétiques et caractérisation par réflectivité optique

La Figure II.13-a présente l'évolution de la susceptibilité magnétique de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ en fonction de la température. A 295 K, la valeur du produit $\chi_M T$ ($2,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est caractéristique d'un état HS. En accord avec les résultats décrits par Goodwin,^[7] une transition de spin est observée avec une faible hystérésis de 2 degrés à $T_{1/2\downarrow} = 230 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 232 \text{ K}$. Le suivi par réflectivité (Figure II.13-b) a également permis de décrire cette hystérésis thermique.

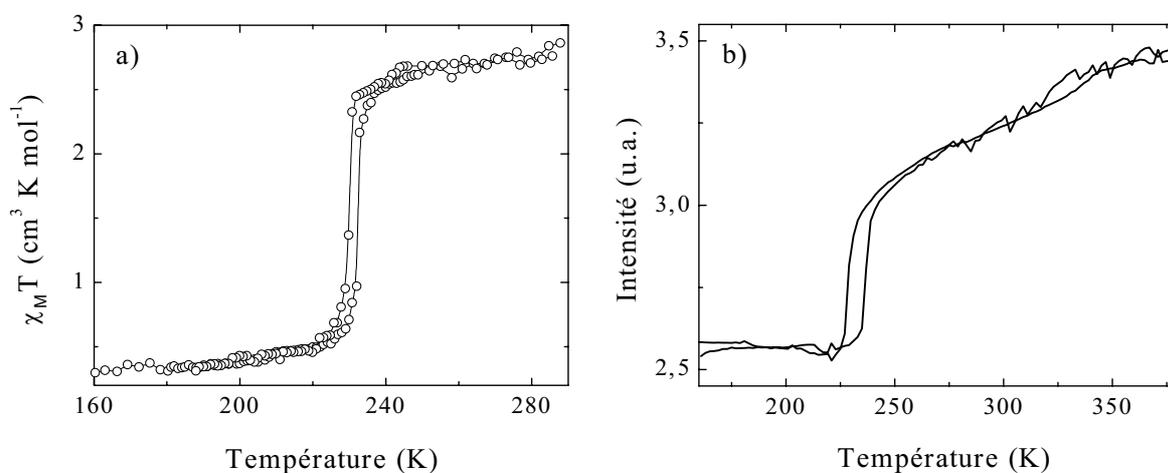


Figure II.13 : Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$: a) propriétés magnétiques et b) réflectivité optique.

La Figure II.14-a rapporte le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fraîchement synthétisé. Une transition de spin graduelle est observée à $T_{1/2} = 227 \text{ K}$. La Figure II.14-b présente le comportement magnétique du composé dihydraté $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (issu de l'analyse thermogravimétrique). A 290 K, le produit $\chi_M T$ ($3,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est supérieur à celui préalablement décrit pour la phase tétrahydratée ($2,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Une TS en deux étapes est observée ($T_{1/2\downarrow}(1) = 245 \text{ K} / T_{1/2\uparrow}(1) = 250 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow}(2) \approx 200 \text{ K} / T_{1/2\downarrow}(2) = 218 \text{ K}$). Ce comportement est conforme à celui décrit par Goodwin pour la phase dihydratée ($T_{1/2\downarrow}(1) = 247 \text{ K} / T_{1/2\uparrow}(1) = 256 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow}(2) = 193 \text{ K} / T_{1/2\uparrow}(2) = 219 \text{ K}$).^[7] Par ailleurs, les propriétés magnétiques du composé fraîchement synthétisé évoluent au cours du temps. Après quelques mois de stockage, les propriétés magnétiques deviennent identiques à celle de la phase dihydratée, suggérant une perte spontanée des molécules de solvation.

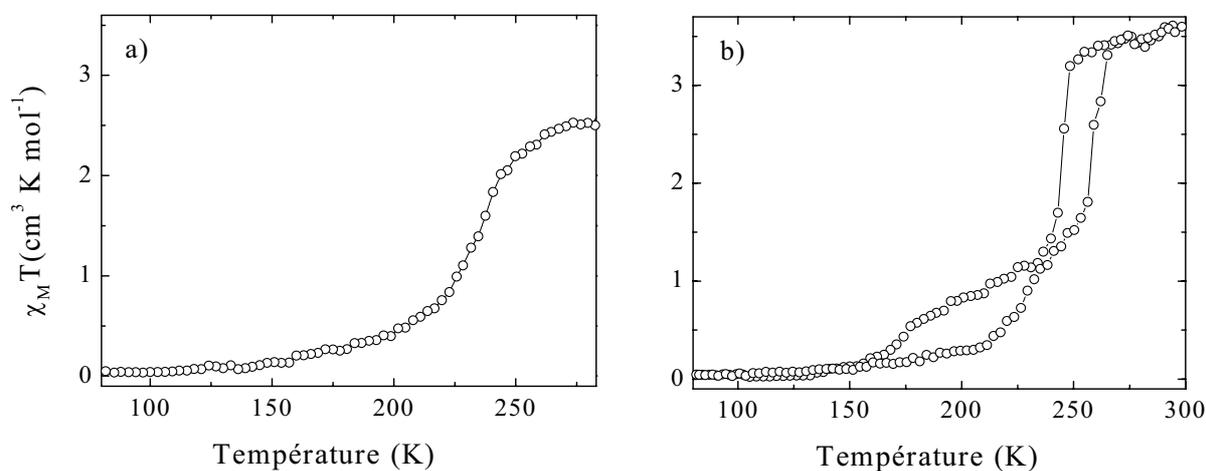


Figure II.14 : Propriétés magnétiques du composé a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fraîchement synthétisé et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ issu de l'ATG ou du produit brut après un stockage de plusieurs mois.

Enfin, la Figure II.15 présente le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{N}(\text{CN})_2)_2$. A température ambiante le système est BS. Le chauffage au-delà de 450 K entraîne une TS complète qui semble à première vue irréversible. Par la suite, le composé reste HS jusqu'à 80 K. Ce résultat est étonnant car aucun processus de déshydratation n'a pu être mis en évidence lors de l'analyse thermogravimétrique. Ainsi, il semblerait qu'il s'agisse d'une réelle TS autour de $T_{1/2} = 420 \text{ K}$. Des études supplémentaires, au-dessous de 100 K, sont en cours pour déterminer l'existence d'une hystérésis.

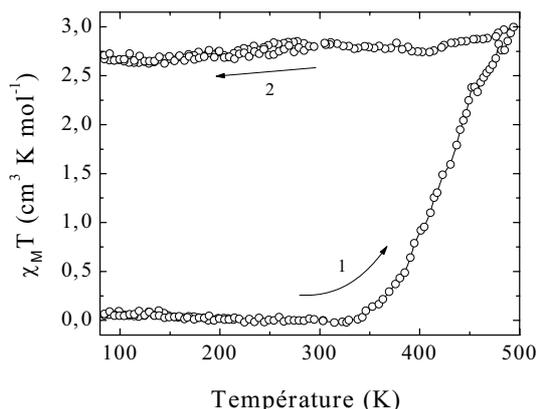


Figure II.15 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{N}(\text{CN})_2)_2$.

II.2.3.3 - Propriétés photomagnétiques

a) Mesure du T(LIESST)

Les propriétés photomagnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiées à 10 K en utilisant une source laser émettant à $\lambda = 647$ nm. La mesure du T(LIESST) de chacun des composés est rapportée sur la Figure II.16. A 10 K, la réponse magnétique augmente fortement sous l'effet de la lumière. Dans l'état photostationnaire le produit $\chi_M T$ est égal à $2,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ et $2,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour le $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Au cours de la mesure du T(LIESST), la réponse magnétique des deux composés reste quasiment inchangée puis chute brutalement en quelques degrés. Les T(LIESST) des $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement 75 K et 74 K. La principale différence entre les deux expériences concerne la forme de la courbe du T(LIESST), plus graduelle pour le dérivé thiocyanate que pour le dérivé sélénocyanate (Figure II.16). Il semblerait que l'expérience du LIESST soit le reflet de la coopérativité de la TS thermique (Figures II.13-a et II.14-a).

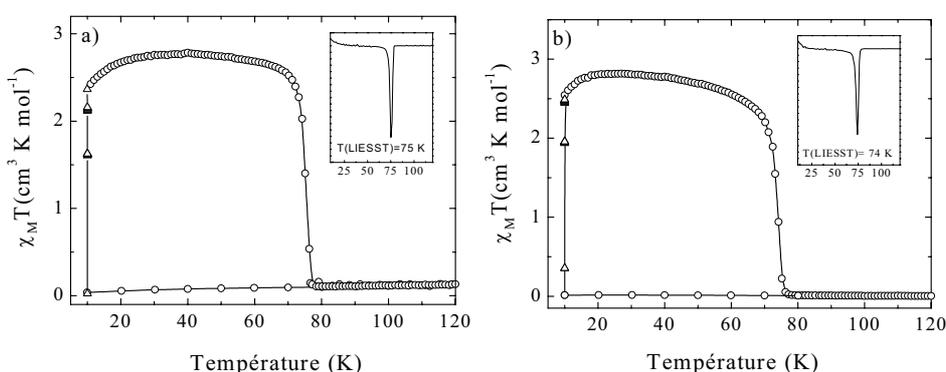


Figure II.16 : Mesure du T(LIESST) des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fraîchement synthétisé.

b) *Processus de relaxation et simulation du T(LIESST)*

Les cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ sont présentées sur la Figure II.17. L'ajustement des courbes a été obtenu à partir du modèle sigmoïdal (équation I.7). Les paramètres cinétiques sont E_a [66-76] = 1110 cm^{-1} , E_a^* [66-76] \approx 125-185 cm^{-1} et $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Concernant la caractérisation de l'effet tunnel, la valeur limite de $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ a été obtenue à partir de la dernière cinétique complète, enregistrée à 66 K ($k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) < 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

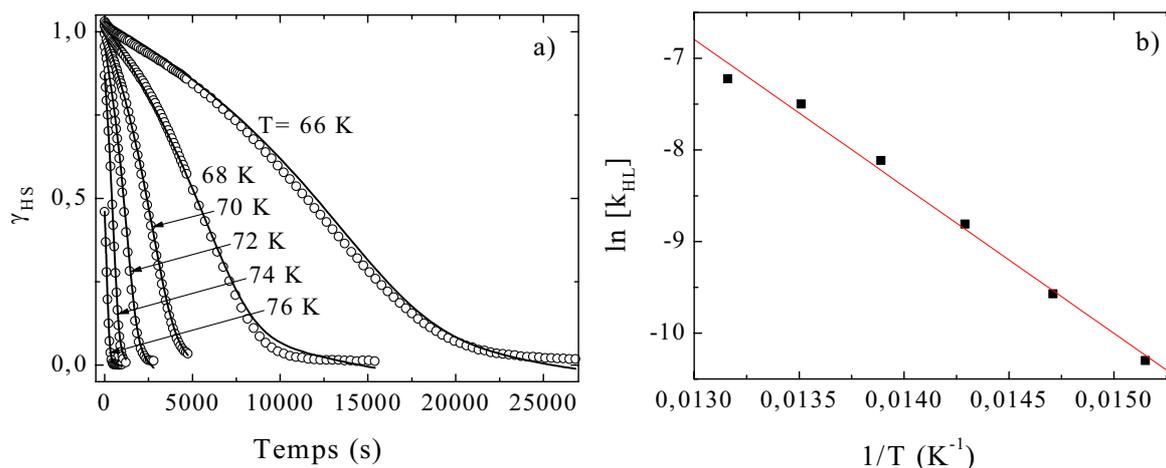


Figure II.17 : a) Cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS mesurées à différentes températures pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$. La ligne continue représente le meilleur ajustement. b) Variation de $\ln[k_{\text{HL}}]$ en fonction de l'inverse de la température.

La Figure II.18 rapporte la simulation du T(LIESST) pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$. Les paramètres utilisés sont issus des cinétiques de relaxation.

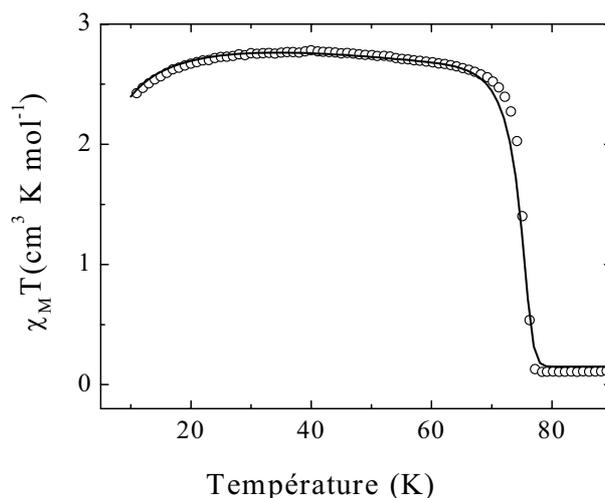


Figure II.18 : Courbes T(LIESST) pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ (o) expérimentale et (—) simulée avec $g = 2$, $D = 11$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 1110 \text{ cm}^{-1}$ et $E_a^* = 160 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.4 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$ et CH_3SO_3

II.2.4.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique

Les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec les anions BF_4, PF_6 et CF_3SO_3 ont été synthétisés selon la procédure décrite par Goodwin.^[4,5] Cette méthode a également été utilisée pour préparer l'analogie CH_3SO_3 .

a) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 3$ et 0

Sous atmosphère d'azote, une solution éthanolique (5 mL) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,34 g, 10^{-3} mol) est ajoutée au milieu réactionnel constitué de ligand bpp (0,42 g, $2 \cdot 10^{-3}$ mol) solubilisé à chaud dans de l'éthanol dégazé (15 mL). Après refroidissement, un premier précipité orange (0,50 g, Rdt = 77 %) est obtenu par ajout de quelques mL d'éther éthylique. Puis, un deuxième précipité rouge-marron (0,06 g, Rdt = 9 %) est recueilli au sein du filtrat. Les deux formes sont arbitrairement notées phase A et phase B.

La phase A, de couleur orange, devient jaune au cours du temps, tandis que la phase B, initialement rouge, reste inchangée. L'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques a très vite montré que seule la phase B était intéressante. Diverses tentatives ont donc été menées afin d'accroître le rendement de réaction en forme B. L'ajustement de la quantité d'éther éthylique a permis d'atteindre 24 %. La Figure II.19-a rapporte l'étude thermogravimétrique de la phase B. Entre 315 K et 345 K, 7,0 % de la masse est perdue suggérant un départ de 2,7 molécules d'eau ou d'une molécule d'éthanol. L'analyse centésimale (Annexe 2) serait plutôt en faveur de la présence de 3 molécules d'eau. Le composé issu du traitement thermogravimétrique (devenu jaune) présente, quant à lui, une analyse centésimale conforme à la phase anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$. La couleur jaune de cette phase anhydre persiste même après plusieurs mois de stockage, indiquant l'absence de tout phénomène de réhydratation.

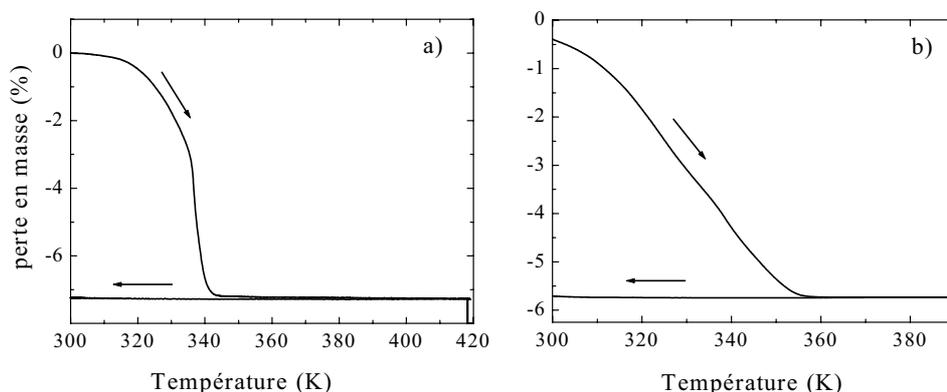


Figure II.19 : Analyse thermogravimétrique des composés : a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

b) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 3$ et 0

Une solution aqueuse saturée de KPF_6 est ajoutée à chaud au milieu réactionnel constitué de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) fraîchement synthétisé dans un mélange éthanol/eau (10 mL/5 mL). Le refroidissement à -18°C conduit à la formation d'un précipité rouge-marron. Après recristallisation dans l'eau, 0,21 g de poudre marron est obtenu (Rdt = 51%).

La Figure II.19-b rapporte l'analyse thermogravimétrique. Une perte en masse de 5,7 % a lieu entre 300 K et 360 K, suggérant le départ de 3 molécules d'eau. Ce résultat est en accord avec les analyses centésimales (Annexe 2) obtenues pour la forme fraîchement synthétisée $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et la forme anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$ résultant du traitement ATG. La couleur du composé anhydre (jaune) issu de l'ATG persiste après plusieurs mois.

c) Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 3, 1$ et 0

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment. Dans ce cas, la solution de LiCF_3SO_3 remplace celle de KPF_6 . Après réaction, 0,51 g de poudre rouge-marron est récupéré (Rdt = 62 %). La Figure II.20-a présente l'analyse thermogravimétrique. Une perte en masse de 6,6%, équivalent à 3 molécules d'eau, est observée entre 310 et 360 K. Un tel résultat est corroboré par les analyses centésimales (Annexe 2) et les travaux préalablement décrits par Goodwin.^[6]

La couleur du composé (rouge-marron) reste inchangée durant l'analyse thermogravimétrique. Par contre, elle évolue au cours du temps. Le produit anhydre issu de l'ATG devient jaune après plusieurs mois de stockage à température ambiante, tandis que le composé trihydraté conserve sa couleur d'origine. L'analyse centésimale de cette fraction devenue jaune suggère une réhydratation partielle correspondant à la formule $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

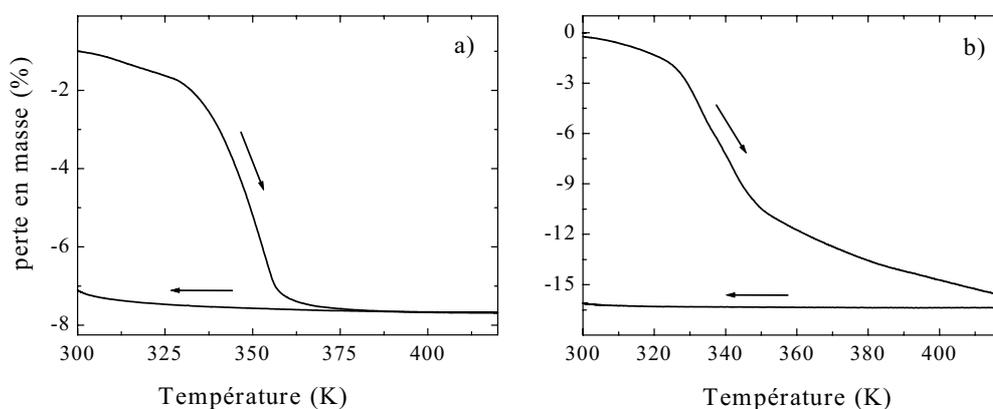


Figure II.20 : Analyse thermogravimétrique des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{solv}$.

d) Complexe $[Fe(bpp)_2](CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O \cdot mEtOH$ avec $n = 4$, $m = 1$ et $n = m = 0$

Une solution de $NaCH_3SO_3$ dans un mélange éthanol/eau (2/1) est additionnée à une solution éthanol/eau (2/1) de $[Fe(bpp)_2]Cl_2$ (10^{-3} mol) fraîchement synthétisée. Après évaporation du solvant, le résidu solide est lavé plusieurs fois à l'éthanol. L'addition d'éther éthylique au filtrat conduit à la formation d'un précipité. Celui-ci est ensuite filtré puis lavé à l'éther éthylique. 0,14 g de produit rouge est obtenu (Rdt = 55 %).

L'analyse thermogravimétrique est présentée sur la Figure II.20-b. Une perte en masse de 16 % est enregistrée entre 290 K et 500 K, équivalent au départ de 4 molécules d'eau et d'une molécule d'éthanol comme l'indique l'analyse centésimale, $[Fe(bpp)_2](CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot EtOH$.

II.2.4.2 - Caractérisation par réflectivité optique et propriétés magnétiquesa) Composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$ avec $n = 3$ et 0

La Figure II.21 collecte les données obtenues en réflectivité optique pour le composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ fraîchement synthétisé. Initialement, le complexe de couleur rouge-marron présente un signal réfléchi qui reste quasiment inchangé jusqu'aux environs de 330 K. A cette température une brusque modification d'intensité est observée. Les cycles thermiques suivants sont différents. Le changement de couleur se produit autour de $T_{1/2\downarrow} = 174$ K et $T_{1/2\uparrow} = 186$ K.

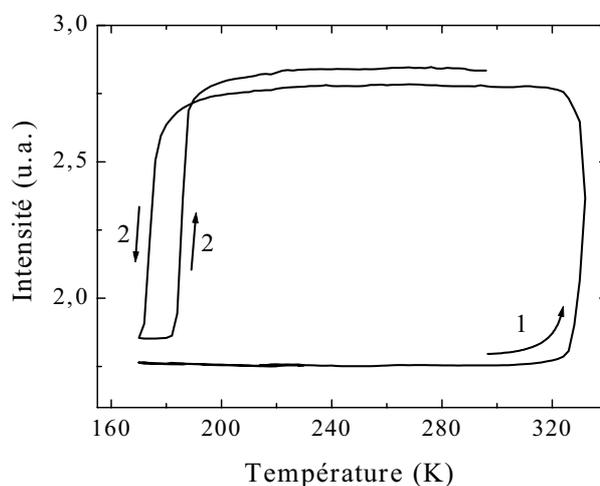


Figure II.21 : Réflectivité optique du composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$.

Les Figures II.22-a et b rapportent, respectivement, les comportements magnétiques du composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$, fraîchement synthétisé, et du complexe $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2$, issu du traitement ATG. Cet ensemble de résultats est parfaitement cohérent et démontre la présence d'un phénomène de désolvatation au cours de la première montée en température (à 330 K) avec changement d'état de spin. La forme anhydre présente, quant à elle, une TS thermique avec hystérésis. Goodwin avait également observé cette hystérésis thermique ($T_{1/2\downarrow} = 170$ K et $T_{1/2\uparrow} = 180$ K) pour la forme anhydre.^[5,8]

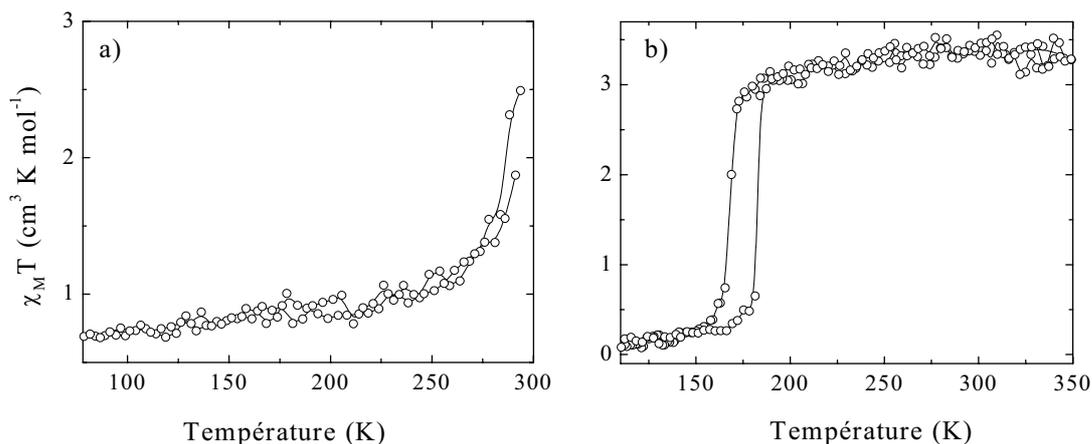


Figure II.22 : Propriétés magnétiques des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$.

b) Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 3$ et 0

La Figure II.23 rapporte l'expérience de réflectivité du composé fraîchement synthétisé et les Figures II.24-a et II.24-b le comportement magnétique des phases trihydratée et anhydre. Il peut être constaté que l'étape de déshydratation s'accompagne d'un changement de réflectivité et d'état de spin. La couleur du composé passe du marron-rouge au jaune comme cela avait été signalé au cours de l'ATG. Le signal magnétique indique, quant à lui, un état BS à température ambiante pour la forme trihydratée et un état HS à 340 K pour la forme anhydre ($3 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Cette dernière phase anhydre présente une TS thermique incomplète autour de 170 K (Figure II.24-b). Une transition de spin partielle avec une hystérésis de 2 K à $T_{1/2\downarrow} = 170 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 172 \text{ K}$ avait également été décrite par Goodwin et attribuée par Mössbauer à la présence de deux sites Fe(II) différents ; l'un présentant une TS thermique, l'autre restant HS sur tout l'intervalle de température.^[5]

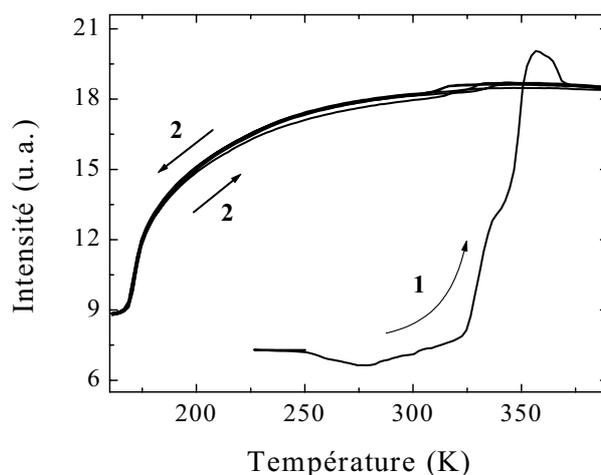


Figure II.23 : Réflectivité optique du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

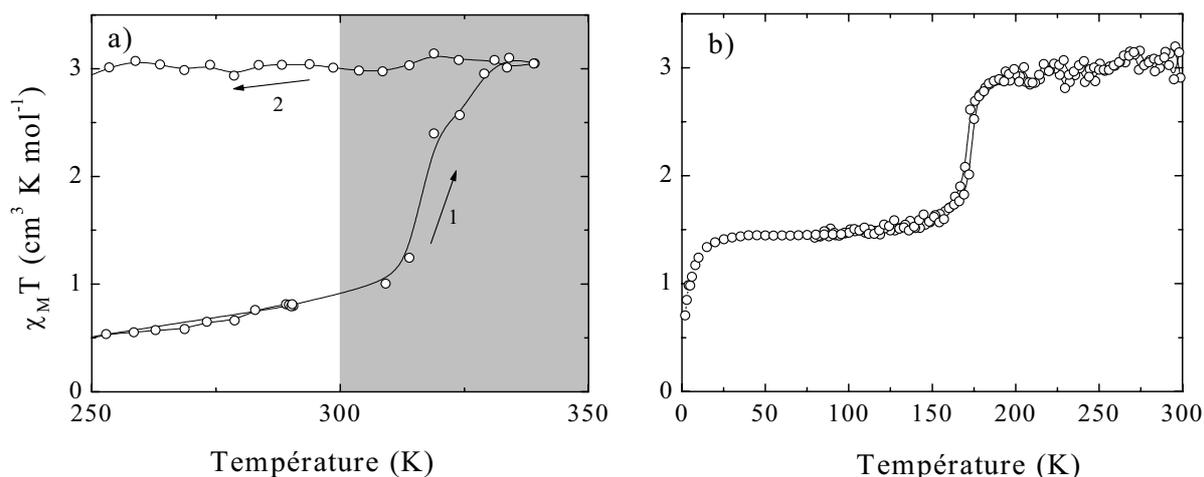


Figure II.24 : Propriétés magnétiques des composés a) fraîchement synthétisé, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et b) anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$. La zone grise correspond à la plage de température de déshydratation.

c) Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 3, 1$ et 0

Les Figures II.25-a et II.25-b présentent, respectivement, le suivi de la réflectivité optique et le comportement magnétique du composé fraîchement synthétisé. Un phénomène de déshydratation est observé in situ autour de 320 K avec modification du signal réfléchi et d'état de spin. La forme trihydratée est BS à température ambiante tandis que la forme anhydre est HS à 340 K. Par la suite, cette forme anhydre présente une TS graduelle autour de 250 K (Figure II.25-b). Le signal de réflectivité reste, quant à lui, inchangé en fonction de la température en raison certainement d'une couleur identique entre les phases BS et HS du complexe anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

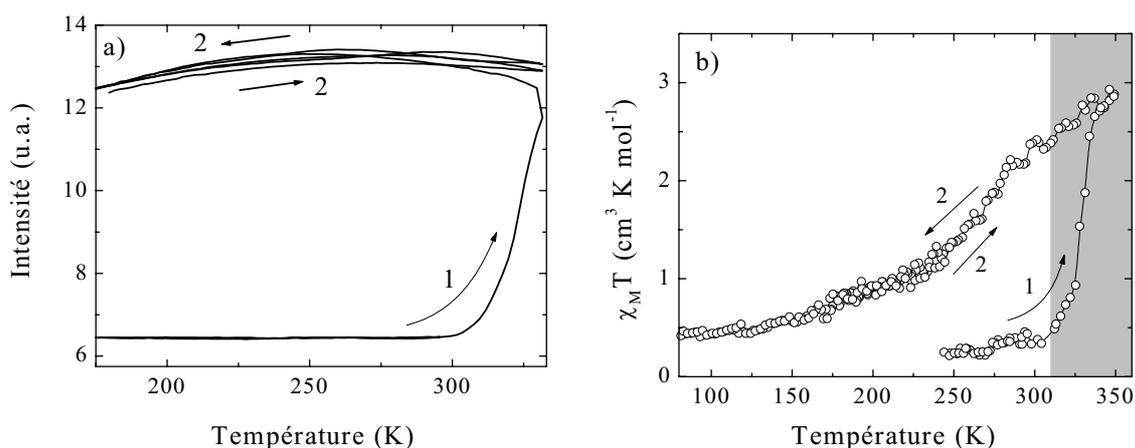


Figure II.25 : a) Réflectivité optique et b) propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fraîchement synthétisé. La zone grise correspond à la plage de température de déshydratation.

La Figure II.26 rapporte le comportement magnétique de la phase déshydratée, issue de l'analyse thermogravimétrique, qui est devenue jaune après plusieurs mois de stockage (cf II.2.4.1-c). Il est très intéressant de constater la présence d'une hystérésis thermique de 156 K à $T_{1/2\downarrow}=130$ K et $T_{1/2\uparrow}=286$ K. Cette hystérésis thermique rapportée également par Goodwin est, à notre connaissance, la plus large jamais décrite pour un composé mononucléaire du Fe(II). Dans le cas d'un système polynucléaire, la plus grande hystérésis thermique (95 K) est celle décrite par Real et al. sur un complexe à base de ponts cyanures $\{\text{Fe}(\text{bp})_2\text{-Ag}(\text{CN})_2\}_2$.^[20] De façon générale, une hystérésis thermique peut être liée à la coopérativité et/ou à la présence d'un changement de phase cristallographique. Nous savons seulement que la forme jaune correspond à une réhydratation partielle du composé anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. L'analyse centésimale suggère la présence d'une molécule d'eau. Diverses expériences sont actuellement en cours afin d'identifier l'origine d'une telle hystérésis.

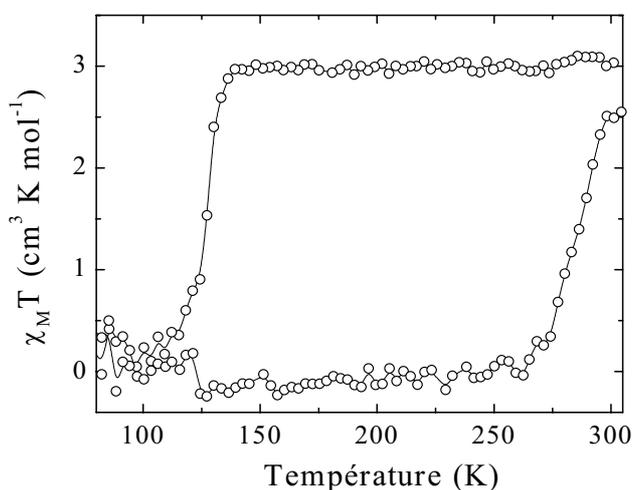


Figure II.26 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

d) Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{EtOH}$ avec $n = 4$, $m = 1$ et $n = m = 0$

Le suivi des propriétés du composé fraîchement synthétisé par réflectivité optique (Figure II.27-a) et par mesure magnétique (Figure II.27-b) démontre clairement que le processus de déshydratation observé par ATG s'accompagne d'un changement de couleur et d'état de spin. Comme pour les composés précédents, la forme hydratée est BS à température ambiante et la forme anhydre est HS. L'étude des propriétés indique, par ailleurs, une TS relativement graduelle et incomplète pour la forme anhydre.

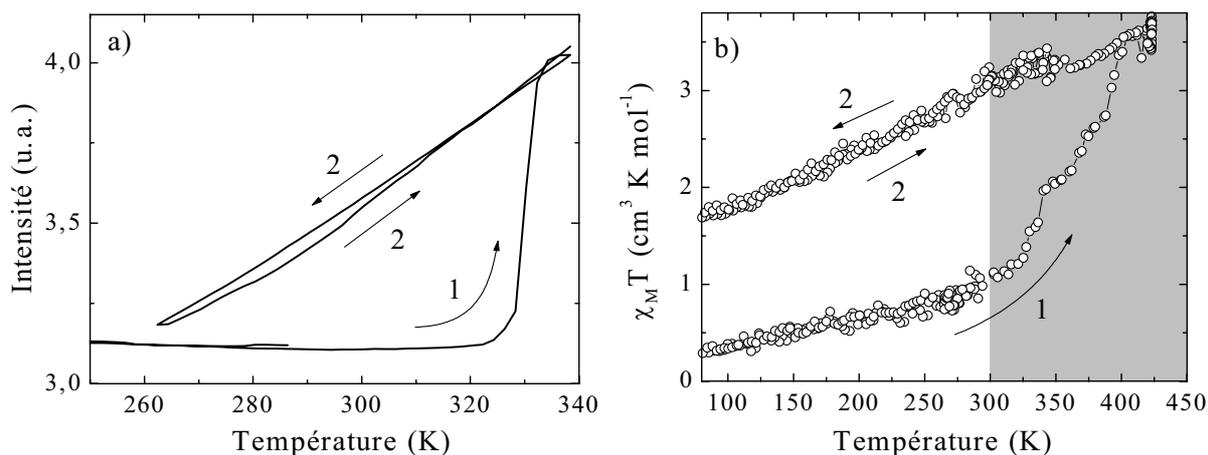


Figure II.27 : a) Réflectivité optique et b) propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{solv}$ fraîchement synthétisé. La zone grise correspond à la plage de température de déshydratation.

II.2.4.3 - Propriétés photomagnétiques

a) *Mesure du T(LIESST)*

L'étude des propriétés photomagnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été réalisée en irradiant l'échantillon à $\lambda = 647 \text{ nm}$. La Figure II.28 présente les différentes expériences et l'Annexe 3 collecte l'ensemble des T(LIESST). Diverses remarques peuvent être formulées.

Il est tout d'abord intéressant de noter une augmentation de la valeur T(LIESST) entre la forme hydratée $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (70 K, Figure II.28-a) et la forme anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (110 K, Figure II.28-b). Le caractère abrupt de la courbe du T(LIESST) est également beaucoup plus marqué pour le composé anhydre, comme si l'expérience du T(LIESST) reflétait la coopérativité de la TS thermique (cf. Figure II.22).

En ce qui concerne le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$, dont la TS thermique est incomplète, la photoexcitation a permis d'atteindre une conversion totale en état HS photo-induit (Figure II.28-c). Le caractère abrupt de la courbe du T(LIESST) conduit à une très bonne estimation du minimum. La valeur du T(LIESST) est de 82 K.

Enfin, la Figure II.28-d rapporte le comportement obtenu pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La courbe montre un épaulement conduisant à l'estimation de deux valeurs de T(LIESST). Cet épaulement a également été obtenu avec un échantillon préparé par Goodwin. Un changement de phase au cours de la TS thermique et de la TS photo-induite est soupçonné.

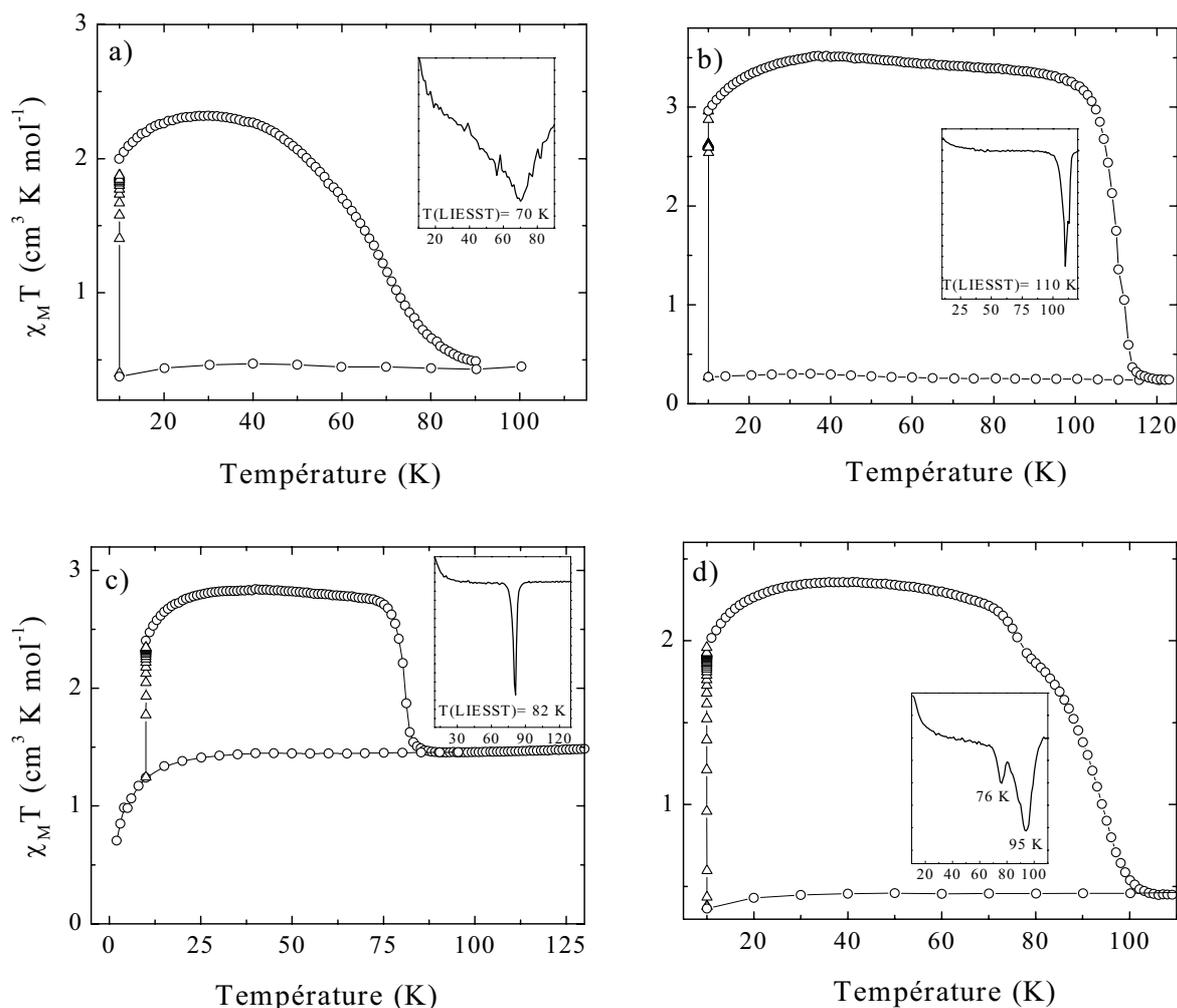


Figure II.28 : Mesure du T(LIESST) des composés a) $\text{Fe}(\text{bpp})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, c) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$ et d) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La Figure II.29 présente le suivi de la réflectivité optique lors de la descente en température, le signal réfléchi diminue aux environs de 150 K, en raison du phénomène de TS thermique, puis remonte rapidement au-delà de 100 K. Ce dernier effet est lié à la population de l'état HS métastable par effet de la lumière. Par contre, il est très intéressant de constater qu'au cours de la remontée en température un épaulement aux environs de 90 K est également enregistré. La forme de la boucle LITH du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est donc très différente de celle traditionnellement obtenue pour un système coopératif, comme illustré par le complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ sur la Figure II.29-b. Normalement, les hystérésis thermiques associées aux phénomènes de TS thermique et photo-induite sont clairement séparées.

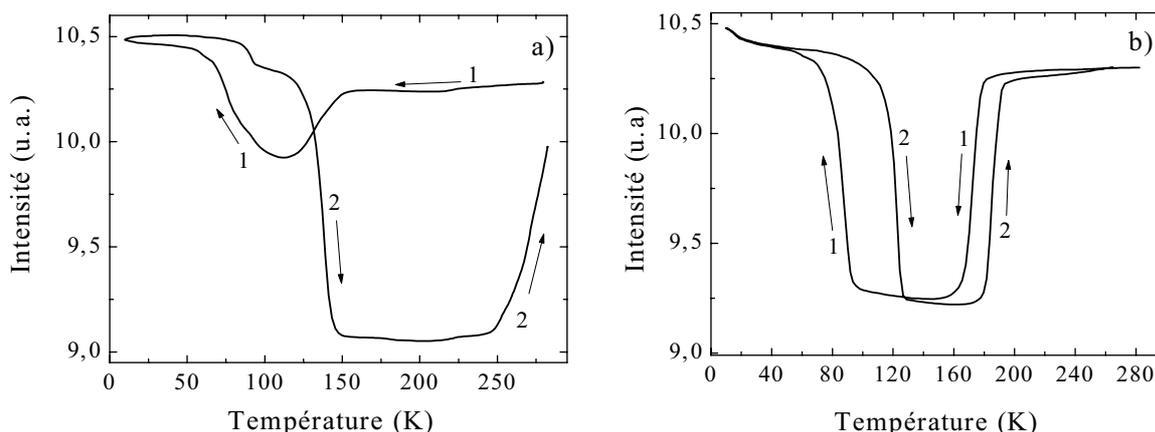


Figure II.29 : Réflectivité optique des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ enregistrée à une vitesse de 0,3 K/min.

b) Processus de relaxation et simulation du T(LIESST)

L'étude des cinétiques de relaxation de l'état HS photo-induit des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ est rapportée, respectivement, sur les Figures II.30-a et II.30-b. La différence des cinétiques entre les complexes hydraté et anhydre est remarquable. Les cinétiques de relaxation du composé hydraté suivent un comportement de type exponentielle étirée avec une première composante très rapide puis un processus très lent. Les cinétiques de l'espèce anhydre sont, quant à elles, de type sigmoïdal. Ce phénomène d'auto-accélération, qui reflète la présence d'interactions fortes de type élastique au sein du matériau, est en parfait accord avec la coopérativité de la TS thermique (Figure II.22-b). L'équation I.7 a été utilisée pour le traitement des courbes et les meilleurs accords entre l'expérience et la simulation sont reportés sur la Figure II.30 (trait continu).

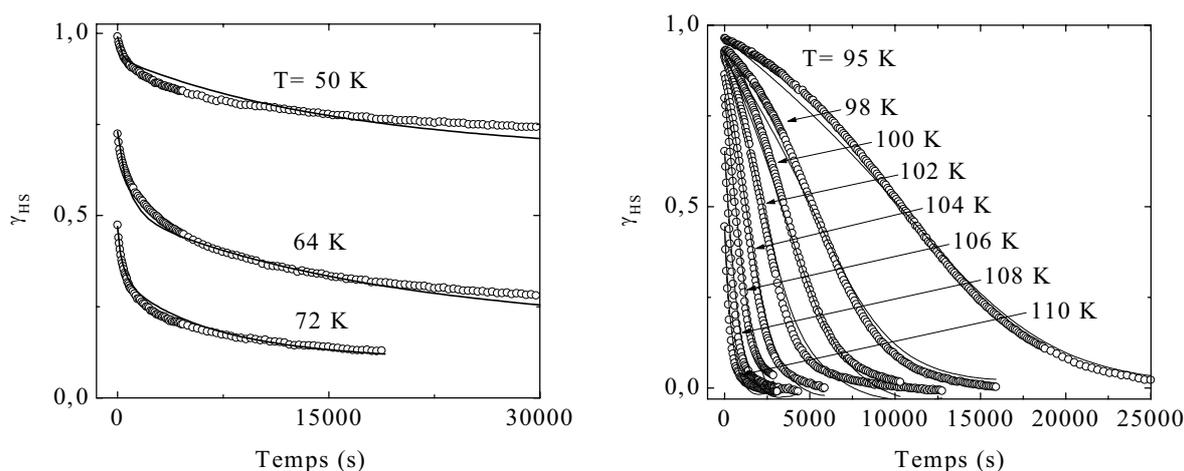


Figure II.30 : Cinétiques de relaxation HS → BS mesurées à différentes températures pour les composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$. Les lignes continues représentent les meilleurs ajustements avec les points expérimentaux.

La paramétrisation des cinétiques de relaxation à l'aide de l'équation I.7 (cf. I.3.3.2) a permis l'estimation des différents paramètres thermodynamiques. La Figure II.31 représente, à titre d'exemple, la variation du logarithme népérien de la constante de relaxation, $\ln[k_{\text{HL}}]$, en fonction de l'inverse de la température, correspondant au composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$. Les paramètres cinétiques obtenus pour la phase anhydre sont les suivants: $E_a [95-110] = 1720 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow \infty) [95-110] = 7,42 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $E_a^* [95-110] \approx 140 \text{ cm}^{-1}$. Pour la phase hydratée, les paramètres thermodynamiques sont $E_a [50-72] = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow \infty) [50-72] = 4 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$.

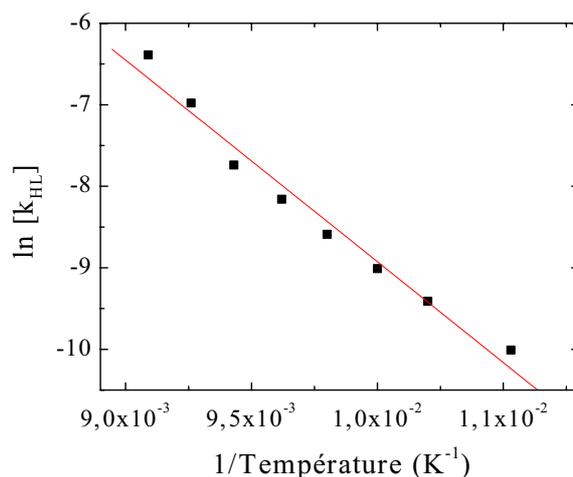


Figure II.31 : Variation de $\ln[k_{\text{HL}}]$ en fonction de l'inverse de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$.

La Figure II.32 rapporte la simulation du T(LIESST) pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ à partir des paramètres cinétiques. L'accord entre les données expérimentales et simulées est très bon.

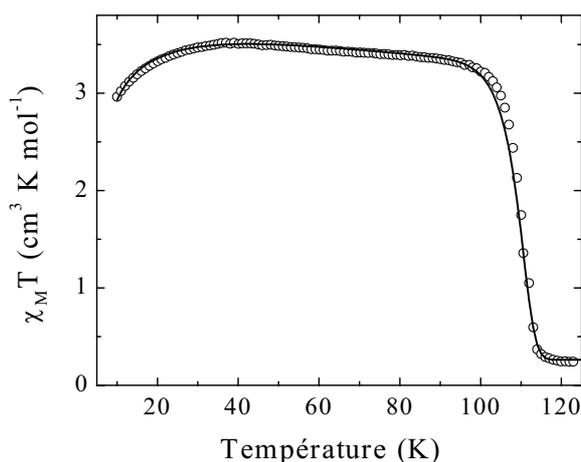


Figure II.32 : Courbes T(LIESST) pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (o) expérimentale et (—) simulée avec $g = 2,24$, $D = 12$, $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow 0) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow \infty) = 7,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 1740 \text{ cm}^{-1}$ et $E_a^* = 130 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.5 - Complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ avec $\text{X} = \text{bs}$, n2s et ns

Les anions benzène sulfonate (bs), naphthalène-1,5-disulfonate (n2s) et α -naphthalène sulfonate (ns) utilisés dans ce chapitre sont présentés schématiquement sur la Figure II.33.

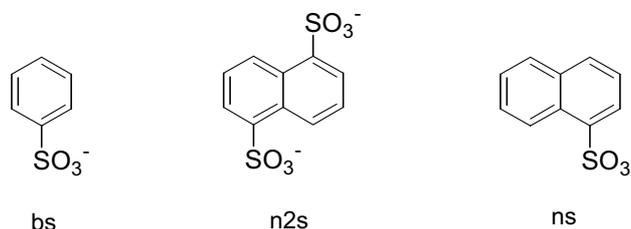


Figure II.33 : Anions bs = benzène sulfonate, n2s = naphthalène-1,5-disulfonate, ns = α -naphthalène sulfonate

II.2.5.1 - Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 2, 0$

a) Synthèse et analyse thermogravimétrique

Le complexe est obtenu à partir d'une solution aqueuse saturée de benzène sulfonate de sodium ajoutée à une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol). Le précipité formé après concentration est filtré puis lavé à l'eau. 0,38 g de poudre rouge foncé est recueilli (Rdt = 96 %). La Figure II.34-a rapporte l'analyse thermogravimétrique du complexe. La perte en masse à 410 K est estimée à 4,6%, équivalent au départ de 2 molécules d'eau. Le composé, initialement rouge foncé, devient jaune après ATG. L'analyse centésimale de ce composé jaune est bien conforme à la phase anhydre $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2$. Après plusieurs semaines de stockage, un nouveau changement de couleur se produit. La phase anhydre jaune devient marron, suggérant une réhydratation partielle du composé.

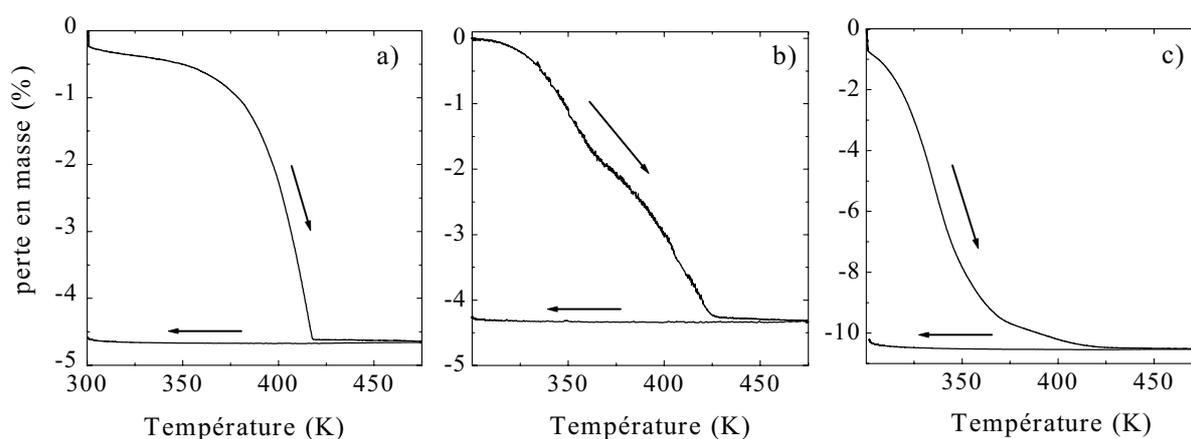


Figure II.34 : Analyses thermogravimétriques des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{n2s}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2 \cdot \text{solv}$.

b) Propriétés magnétiques et photomagnétiques

Le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se présente sous la forme dihydratée ou anhydre selon le traitement thermique subi. Le dérivé dihydraté $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est BS à température ambiante ($\chi_{\text{M}}T = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Figure II.35-a). Le composé anhydre est, quant à lui, HS à température ambiante (Figure II.35-b) et présente une TS incomplète et graduelle autour de $T_{1/2} = 151 \text{ K}$. Le résidu HS à basse température suggère que seulement 50 % des centres Fe(II) ont changé d'état de spin.

La Figure II.35 rapporte les propriétés photomagnétiques des formes dihydratée et anhydre ; les $T(\text{LIESST})$ sont, respectivement, 44 K et 83 K. Il peut être constaté que l'irradiation du composé hydraté conduit à une population complète en état métastable HS ($\chi_{\text{M}}T(\text{max})=3,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) tandis que la population de la forme anhydre dans les mêmes conditions est beaucoup plus faible (20 %). Par ailleurs, la forme de la courbe est beaucoup plus graduelle. Des expériences complémentaires sont actuellement en cours afin d'interpréter cette différence de comportement.

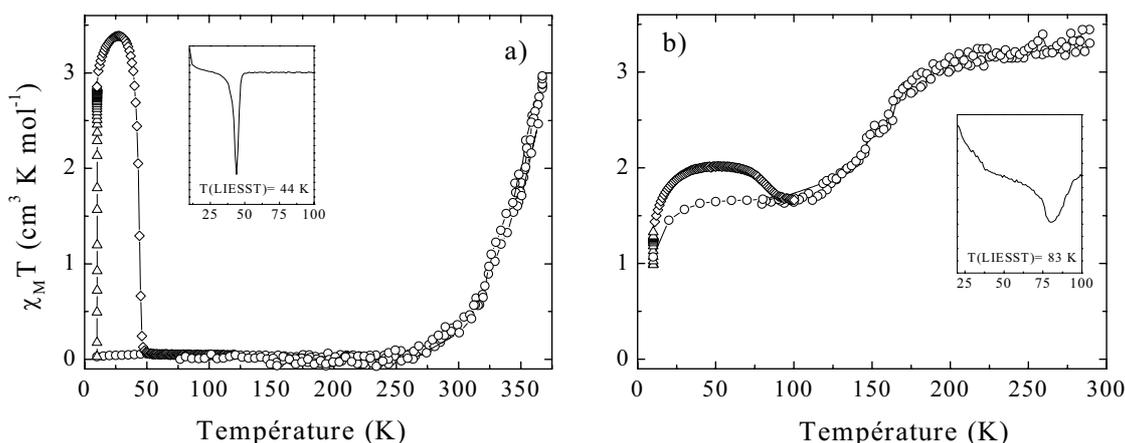


Figure II.35 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2$.

II.2.5.2 -Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](n2s) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

a) Synthèse et analyse thermogravimétrique

Le composé cible est préparé à partir d'une solution aqueuse saturée en naphthalène-1,5-disulfonate de sodium ajoutée à une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$). Le précipité formé est filtré et lavé. 0,54 g de poudre rouge foncé est recueilli (Rdt = 82%).

La Figure II.34-b rapporte l'analyse thermogravimétrique du composé. L'augmentation de la température est accompagnée d'une perte de 4,3 % en masse entre 310 K et 430 K, pourcentage correspondant au départ de 2,6 molécules d'eau. Ce départ se fait en réalité en deux étapes, respectivement, entre 315-366 K et 366-427 K. L'analyse centésimale suggère une formule $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](n2s) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

b) Propriétés magnétiques

La Figure II.36 présente les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{n}2\text{s})\cdot\text{nH}_2\text{O}$. Initialement BS à température ambiante, la réponse magnétique change au cours du processus de déshydratation. A 500 K, le produit $\chi_M T$ ($3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est caractéristique d'un état HS. Ce signal reste ensuite quasiment inchangé.

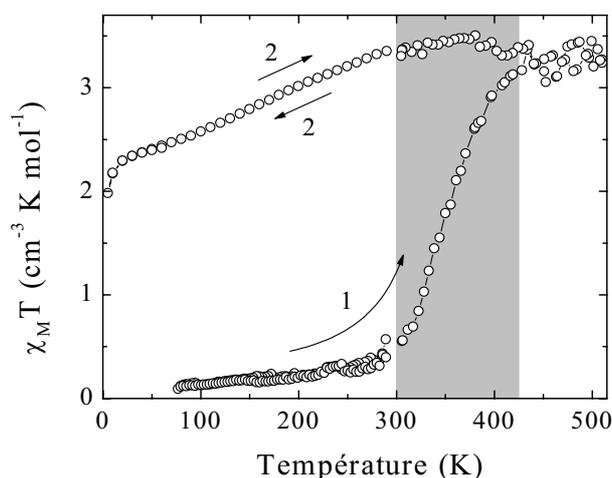


Figure II.36 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{n}2\text{s})\cdot\text{nH}_2\text{O}$.

II.2.5.3 - Complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2\cdot\text{nH}_2\text{O}\cdot\text{mEtOH}$ avec $n = 4$, $m = 1$ et $n = m = 0$

a) Synthèse et analyse thermogravimétrique

Une solution aqueuse saturée de α -naphtalène sulfonate de sodium est ajoutée à une solution éthanolique de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$). Après précipitation à froid, on récupère 0,31 g de poudre cristalline rouge-marron (Rdt = 70 %). La formule proposée est $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{EtOH}$ en raison, d'une part, de l'analyse thermogravimétrique (Figure II.34-c) indiquant un départ de 10,2% en masse entre 300 et 425 K et, d'une autre part, des analyses centésimales (Annexe 2) qui confirment la présence de 4 molécules d'eau et d'1 molécule d'éthanol.

b) Etude structurale

Des monocristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{EtOH}$ ont été obtenus dans une solution éthanol/eau maintenue plusieurs jours à -18°C . La structure a été résolue à 293 K et à 120 K. Malheureusement, la qualité médiocre des structures ($R = 10 \%$ et 13% respectivement), en raison d'une mosaïcité cristalline élevée, ne permet pas de placer avec certitude les atomes d'hydrogène. Toutefois, la présence d'éthanol est confirmée.

L'environnement des atomes de fer est, quant à lui, bien défini. L'unité asymétrique contient deux centres métalliques symétriquement indépendants. A température ambiante, l'un des ions Fe(II) est dans l'état BS ($\bar{r}_1 = 1,97 \text{ \AA}$) et l'autre dans l'état HS ($\bar{r}_2 = 2,16 \text{ \AA}$). La structure à 120 K suggère que les deux centres Fe(II) sont dans l'état BS : $\bar{r}_1 = 1,96 \text{ \AA}$ et \bar{r}_2

=2,00 Å. Il semble ainsi que le centre Fe(2) transite. Afin de tenter de faire transiter le centre Fe(1), le monocristal a été chauffé à 400 K. Malheureusement le cristal est devenu amorphe.

La Figure II.37 présente l'étude par diffraction de rayons X menée sur poudre en fonction de la température. Trois phases cristallines différentes sont observées. La phase de départ à température ambiante est nommée phase A. La montée en température jusqu'à 480 K rend l'échantillon amorphe comme on peut le voir par la perte continue des différents signaux. Cependant, une nouvelle phase cristalline (nommée B) apparaît à 500 K. Elle est stable au moins jusqu'à 550 K. Par contre, lorsque la température est diminuée, un nouveau changement de phase est détecté entre 460 et 440 K. La phase formée (nommée C) est différente de la phase initiale A. Les cycles suivants (293-500 K) montrent un changement réversible de phase, entre C et B. La phase A initiale n'est plus observée.

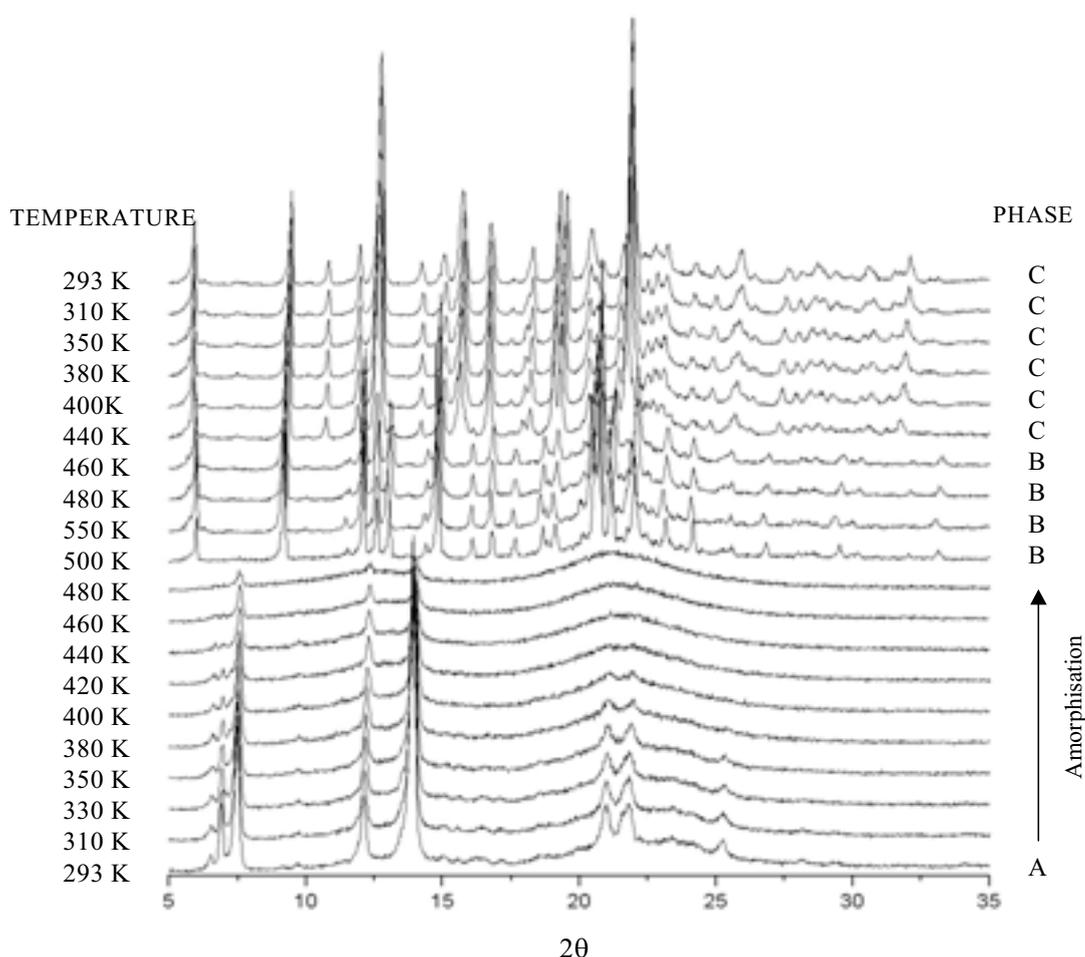


Figure II.37 : Diffraction sur poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ en fonction de la température.

Signalons, enfin, que les diffractogrammes n'ont pas pu être indexés à ce jour. Toutefois, le phénomène d'amorphisation, observé pour la phase A lors de la montée en température peut être attribué à la perte des molécules de solvation décrite par thermogravimétrie (Figure II.34-c). Par ailleurs, il est à remarquer que les phases A, B et C

sont différentes. Du point de vue de la maille cristalline, la phase A est certainement très éloignée des phases B et C qui, elles, ne diffèrent que peu.

c) Propriétés magnétiques et photomagnétiques

Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ sont présentées sur la Figure II.38-a. Une première transition de spin est observée autour de $T_{1/2} = 340$ K puis, après un léger palier situé à 320-340 K, une deuxième TS est enregistrée. Cette modification de l'état de spin du complexe peut être attribuée à la perte des molécules de solvant détectée par analyse thermogravimétrique (cf. Figure II.34-c). Les cycles thermiques suivants (Figure II.38-b) révèlent en réalité une TS en deux étapes. La première consiste en une TS partielle avec hystérésis thermique à $T_{1/2\downarrow} = 427$ K et $T_{1/2\uparrow} = 439$ K et la deuxième à une TS graduelle autour de $T_{1/2} = 300$ K.

La Figure II.38-a rapporte l'expérience du T(LIESST) effectuée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$. Le produit $\chi_M T$ atteint après irradiation est de $1,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, suggérant une population partielle (autour de 30 %) de l'état HS. Le T(LIESST) est estimé à 55 K. L'étude des propriétés photomagnétiques a également été réalisée sur la phase anhydre. Toutefois, aucune population de l'état HS photo-induit n'a pu être obtenue.

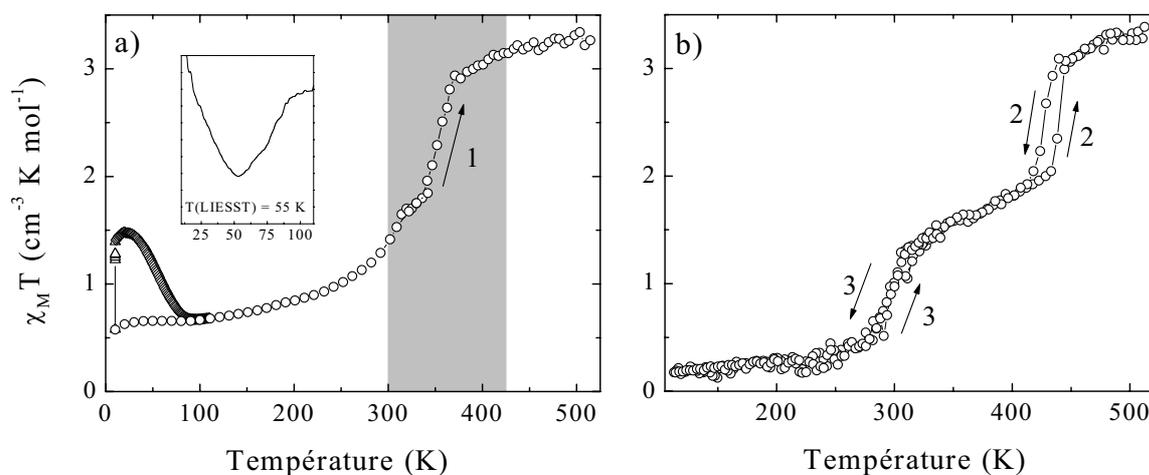


Figure II.38 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés

a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{ns})_2$.

II.2.6 - Expériences de refroidissement rapide

Les expériences de trempes ont été réalisées à 5 K sur les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La cavité du SQUID est placée à 5 K et l'échantillon, à température ambiante, est manuellement descendu en quelques secondes dans l'enceinte de mesure. Le temps estimé pour la stabilisation de la température est de 10 minutes.

Seulement le piégeage thermique de l'état HS des dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pu être mis en évidence (Figure II.39). Le produit $\chi_M T$ enregistré après trempe à 5 K est, respectivement, $1,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $2,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valeurs significatives d'un piégeage partiel de l'état HS. Une expérience de mesure de température limite, similaire à la mesure du T(LIESST), a été réalisée. Nous proposons de noter T(TIESST) le minimum de la dérivée, TIESST étant l'acronyme de Thermal-Induced Excited Spin State Trapping. La réponse magnétique suite à la trempe demeure quasiment constante entre 30 et 90 K, puis chute brutalement autour de 110 K. L'accroissement de la réponse magnétique aux basses températures est attribué, comme dans le cas d'une mesure du T(LIESST), à l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS). Les températures T(TIESST) sont 110 K et 115 K, respectivement, pour $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

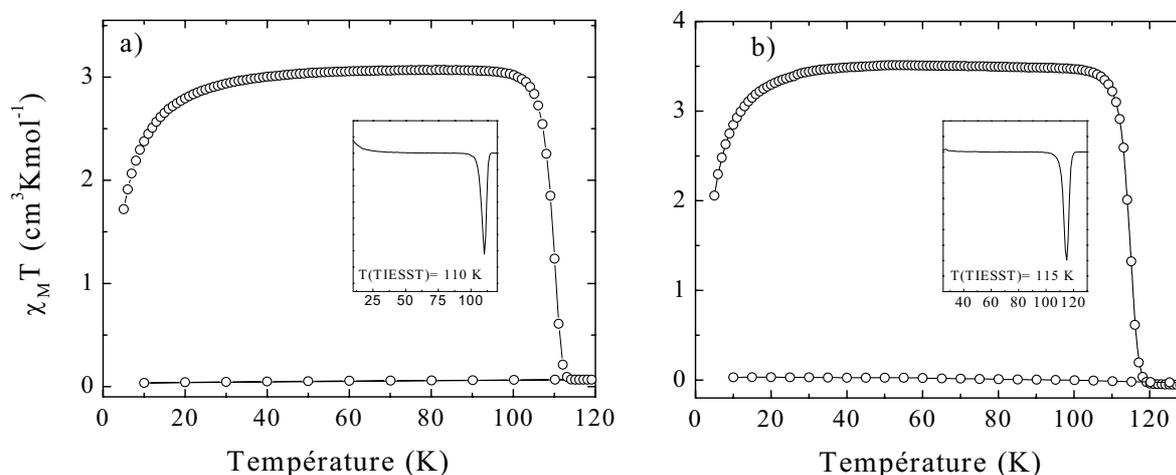


Figure II.39 : Mesure du T(TIESST) des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'effet de trempe a été réalisée à 5 K et la mesure de T(TIESST) est effectuée à 0,3 K/min.

A ce stade du raisonnement, il est intéressant de comparer les valeurs T(LIESST) et T(TIESST). Dans le cas du dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ les valeurs sont exactement les mêmes et la forme des courbes est par ailleurs similaire (Figures II.28-b et II.39-a). L'étude cinétique reportée par Goodwin et al.^[8] montre des relaxations quasiment identiques à celles décrites pour l'état HS photo-induit.

Pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les deux mesures T(LIESST) et T(TIESST) sont visiblement différentes. La valeur du T(TIESST) = 115 K est nettement plus élevée que celle du T(LIESST) = 95 K (Figure II.28-d). Ces données sont en accord avec les études cinétiques réalisées par Goodwin.^[9] Cet auteur avait décrit un processus de relaxation plus rapide pour l'état HS photo-induit que pour celui généré par effet de trempe.

Il est par ailleurs intéressant de constater que l'épaule observé sur la courbe du T(LIESST) (Figure II.28-d) n'est pas visible sur la courbe T(TIESST). Ainsi, il peut être

proposé que la différence entre les valeurs $T(\text{LIESST})$ et $T(\text{TIESST})$ soit considérée comme une preuve supplémentaire qu'un changement de phase se produise pour ce composé entre l'état HS et BS. Des études complémentaires devraient permettre de confirmer ou d'infirmier cette hypothèse. Ainsi, il serait très intéressant d'établir petit à petit une base de données de $T(\text{TIESST})$ et d'étudier systématiquement l'existence ou non de corrélations entre les composés.

II.3 - Existence des droites T(LIESST) vs $T_{1/2}$

La notion du T(LIESST) a été introduite en 1999 afin de comparer rapidement les propriétés photomagnétiques d'un ensemble de complexes. Sur la base d'une comparaison entre une trentaine de composés, de nature très différente, une variation linéaire et inverse du T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ a été proposée (cf. I.4.3).^[21,22] L'équation générale des droites est $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 \cdot T_{1/2}$ avec $T_0 = 100$ K et $T_0 = 120$ K. L'étude de la famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) est très intéressante car elle permet de comparer un ensemble de composés possédant la même sphère de coordination. Seul l'anion ou le degré de solvation change. Nous pouvons ainsi espérer tester la validité du modèle $T(\text{LIESST}) = f(T_{1/2})$.

II.3.1 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp)

La Figure II.40 collecte l'ensemble des données T(LIESST) en fonction de $T_{1/2}$ issues de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ et ceux préalablement décrits (cf. I.4.2).^[22] Il est intéressant de constater que les points de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ définissent une nouvelle droite d'équation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 \cdot T_{1/2}$ avec T_0 égal à 150 K. Les points sont relativement bien repartis.

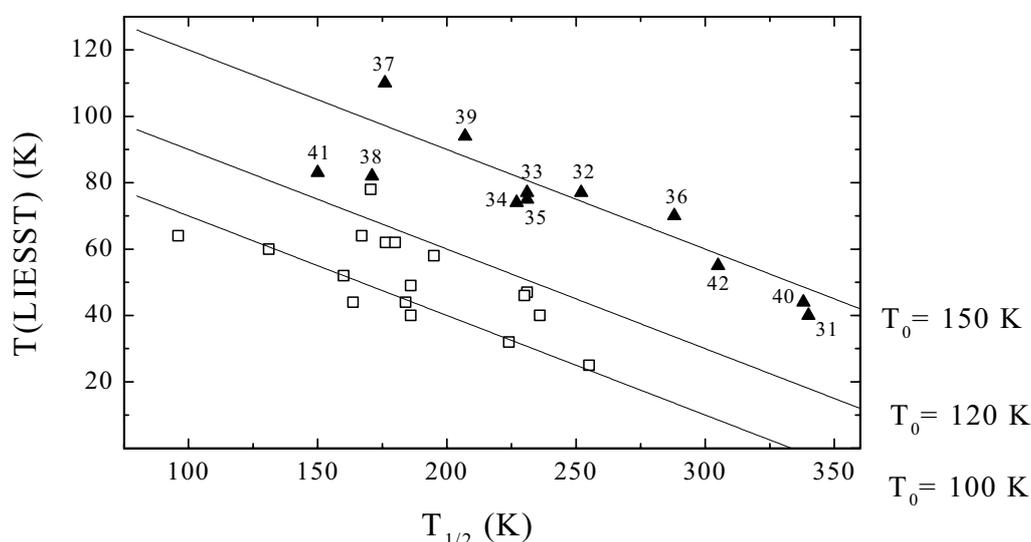


Figure II.40 : Représentation T(LIESST) vs $T_{1/2}$ incluant les complexes de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ (▲) et ceux préalablement décrits (□)^[21,22] (cf. I.4.2).

Ce résultat confirme, tout d'abord, la validité d'utiliser la mesure du T(LIESST) comme élément simple de comparaison. Il semble bien que les propriétés photomagnétiques des composés soient régies par certaines lois. Ainsi, l'étude de la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ démontre l'existence d'une troisième droite parallèle aux deux autres et la relation $T(\text{LIESST}) = T_0 -$

$0,3 \cdot T_{1/2}$, initialement proposée par Létard et Capes, reste valide. A cette constatation, il convient d'ajouter les résultats récents décrits par Hashimoto^[23] pour une série de composés analogues du bleu de Prusse. Il semble ainsi que la relation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ soit beaucoup plus générale et non limitée aux seuls composés à TS. Le paragraphe suivant est consacré à une brève description des propriétés magnétiques et photomagnétiques obtenues par Hashimoto.^[23]

II.3.2 - Extension aux analogues du bleu de Prusse

Les composés étudiés par Hashimoto sont du type $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figure II.41-a).^[23] Ces analogues du Bleu de Prusse présentent une transition de spin induite par transfert de charge, notée CTIST (Charge-Transfer-Induced Spin Transition). Le CTIST consiste en un transfert de charge du cobalt au fer impliquant une phase haute température (HT, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$) et une phase basse température (BT, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$). Le processus est expliqué, comme le phénomène de la TS, par un modèle énergétique entre deux puits de potentiel (Figure II.41-b). La différence d'énergie entre les phases HT et BT est déterminée par le champ de ligand autour des ions Co^{II} qui est contrôlé par le rapport Co/Fe . A basse température, la lumière convertit la phase BT en HT.

Par analogie avec le comportement décrit pour les composés à TS, la méthode de détermination d'une température limite de photo-inscription, $T(\text{LIESST})$, doit rester valide pour les analogues du bleu de Prusse. D'une part, il y a piégeage d'un état métastable de spin différent de l'état fondamental et donc l'acronyme LIESST reste utilisable. D'autre part, une énergie d'activation sépare l'état HT et BT et, en conséquence, la dérivée de la courbe doit présenter un minimum dans le domaine activé thermiquement (cf. I.4.1.2).

De telles expériences de mesure du $T(\text{LIESST})$ ont été réalisées par Hashimoto, en étudiant les propriétés photomagnétiques de différents composés avec un rapport Co/Fe variable. La Figure II.42 présente les diverses courbes obtenues.^[23]

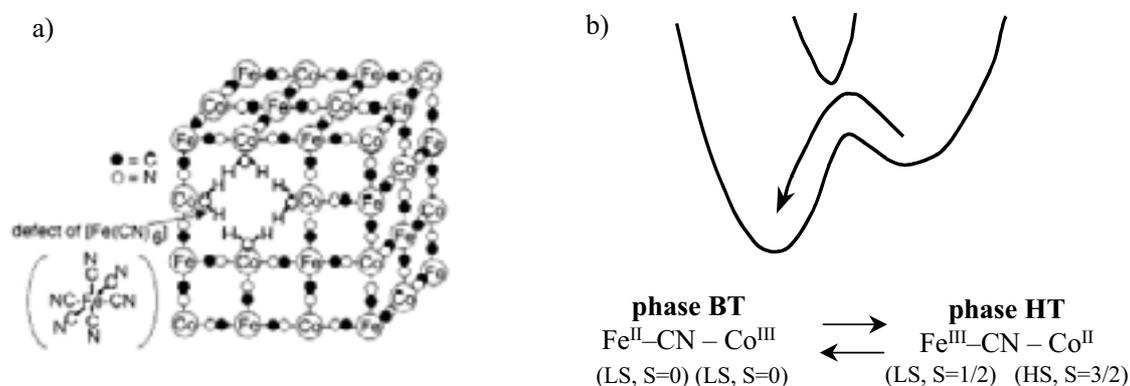


Figure II.41 : a) Représentation de l'analogue du Bleu de Prusse du type $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 b) Phénomène CTIST (charge-transfer-induced spin transition).^[23]

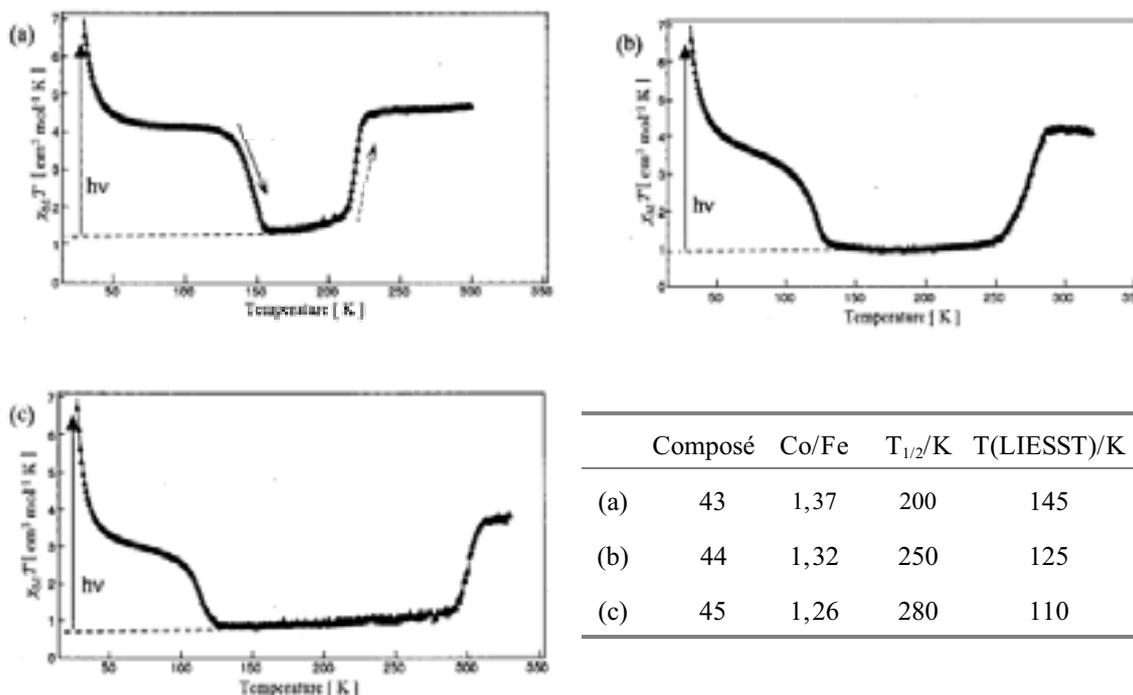


Figure II.42 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des analogues du Bleu de Prusse du type $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.^[23a]

Cet auteur, en plaçant ces données sur la représentation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ issue des composés à TS, a constaté l'existence d'une quatrième droite parallèle aux trois autres (Figure II.43). Ce résultat est très important car il confirme de nouveau la validité de la relation entre $T(\text{LIESST})$ et $T_{1/2}$. Par ailleurs, la quatrième droite possède cette fois un T_0 égal à 200 K. Enfin, en complément à ce travail, signalons que Varret et Verdaguer ont récemment décrit un analogue du bleu de Prusse à basse de Césium dont les propriétés sont proches de la droite $T = 200$ K.^[23b]

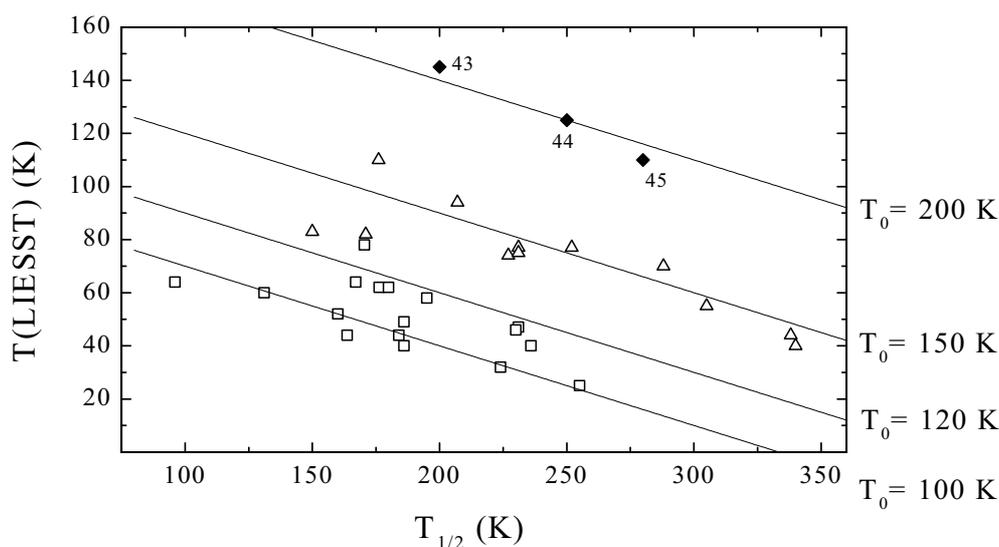


Figure II.43 : Représentation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ incluant la série des analogues du Bleu de Prusse $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (♦).^[23a]

II.3.3 - Relation T(LIESST)- $T_{1/2}$

A la vue de ces différents résultats, l'estimation du couple T(LIESST)- $T_{1/2}$ semble de plus en plus pertinente. Tout d'abord, il peut être constaté une diminution du T(LIESST) lorsque $T_{1/2}$ croît (Figure II.43). Ainsi, pour un T_0 donné, plus la température de transition de spin thermique est haute, plus l'information photomagnétique disparaît à basse température. En réalité, cette inclinaison des droites T(LIESST) vs. $T_{1/2}$ pouvait être prévisible : elle est en parfait accord avec la théorie multiphonon non-adiabatique^[24a] et la loi en "énergie inverse" rapportée par Hauser pour les systèmes dilués non coopératifs (cf. I.3.4).^[24b] Dans la limite d'un couplage vibrationnel fort, le processus de relaxation HS \rightarrow BS est directement dépendant de ΔE_{HL}^0 (i.e. facteur enthalpie, ΔH , à $T \rightarrow 0$). En conséquence, si la variation du facteur entropie (ΔS) est négligée, la relaxation et donc le T(LIESST) peuvent être considérés comme des fonctions directes de $T_{1/2}$.

D'un autre côté, nous devons remarquer l'existence de 4 droites parallèles définies par l'équation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 T_{1/2}$. La signification du paramètre T_0 est énigmatique à l'heure actuelle car sa valeur change d'une série de composés à l'autre. Les quatre droites sont ainsi définies par T_0 égale à 100, 120, 150 et 200 K. Dans le cas des composés à TS, la droite la plus élevée ($T_0 = 150$ K) est celle de la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ dont les T(LIESST) sont supérieurs à ceux issus de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ ($T_0 = 120$ K et 100 K). Pour la première fois, un composé avec un $T_{1/2}$ autour de la température ambiante présente du photomagnétisme à basse température avec une valeur de T(LIESST) mesurable, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composé 38, cf. II.2.4) ou $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{bs})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (composé 42, cf. II.5.1).

Il convient dans le futur d'identifier les facteurs capables d'accroître la valeur de T_0 . A ce jour, notre base de données rassemble une cinquantaine de composés (cf. Annexe 3) mais il est encore prématuré, à ce stade, d'avancer des conclusions définitives et/ou des tendances générales. Le nombre de paramètres indépendants capables d'affecter T_0 est certainement très important. Toutefois, l'étude réalisée sur la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ permet de faire quelques commentaires sur le rôle joué par la coopérativité, la sphère de coordination, la contribution électronique du ligand, etc. Le chapitre suivant sera consacré à cette discussion.

II.4 - Identification des paramètres influant sur T_0

Dans ce chapitre, nous allons donc tenter d'identifier les paramètres susceptibles d'affecter la valeur T_0 . De façon générale, différents facteurs peuvent être suspectés: la coopérativité, la contribution électronique du ligand, la modification structurale de la sphère de coordination et la nature de la sphère FeN_6 . Nous allons reprendre chacun de ces points en examinant les différentes informations en notre possession à ce jour.

II.4.1 - Influence de la coopérativité

Les propriétés magnétiques des composés constituant la base de données T(LIESST)- $T_{1/2}$, listées en Annexe 3, sont très différentes. L'ensemble des cinq grandes classes de TS thermiques est représenté : TS graduelle incomplète, graduelle complète, abrupte, abrupte avec hystérésis et enfin TS en deux étapes. La famille $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot solv$ est, à cet égard, représentative. Le composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ présente une transition de spin graduelle (Figure II.44-a), le composé $[Fe(bpp)_2]Br_2$ une TS abrupte (Figure II.44-b), le composé $[Fe(bpp)_2](PF_6)_2$ une TS incomplète (Figure II.44-c), et le composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2$ une TS abrupte avec hystérésis de 16 K (Figure II.44-d).

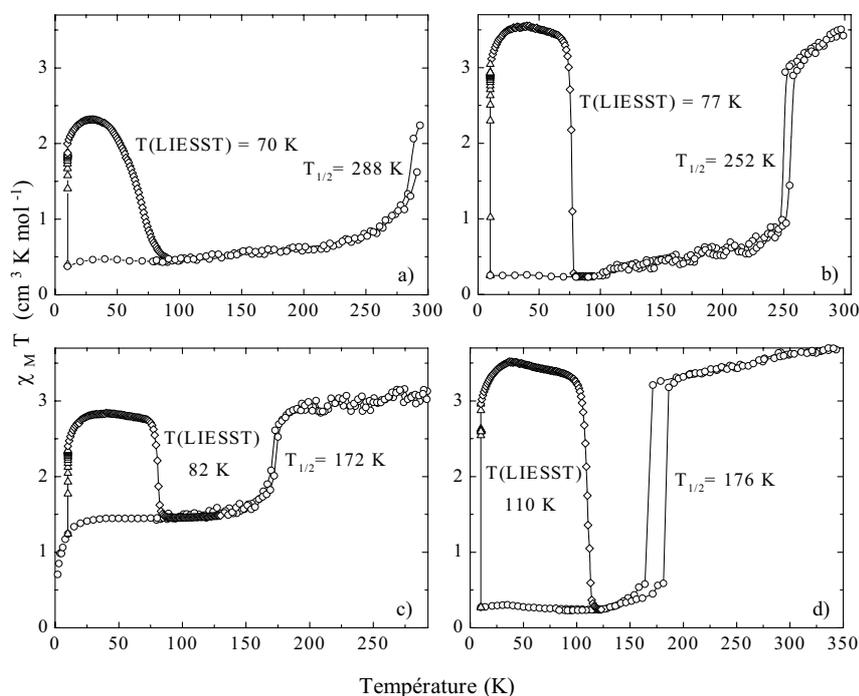


Figure II.44 : T(LIESST) et transition de spin thermique des composés a) $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$; b) $[Fe(bpp)_2]Br_2$; c) $[Fe(bpp)_2](PF_6)_2$; d) $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2$. Les symboles o, Δ , et \diamond représentent, respectivement, la transition de spin thermique, l'effet d'irradiation à 10 K et la mesure du T(LIESST).

Toutefois, ce qui est très intéressant dans la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ est que, au-delà d'une coopérativité différente, la sphère de coordination interne FeN_6 reste la même. L'allure de la TS thermique dépend en réalité de la nature de l'anion et/ou du degré de solvation. Mais ce qui est encore plus remarquable c'est que les valeurs $T(\text{LIESST})$ des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ soient réparties sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. Il semble ainsi que le facteur T_0 soit indépendant de la coopérativité.

Un tel résultat contraste avec les données obtenues sur la famille $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$, où une augmentation directe du $T(\text{LIESST})$ avec la coopérativité avait été observée pour des composés à $T_{1/2}$ similaire ($\approx 170 \text{ K}$) (Figure II.45).^(3,21) Il avait été même suggéré que pour les systèmes fortement coopératifs, tel que $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, aucun effet LIESST ne pouvait être enregistré en raison de l'existence d'un seuil critique de photoexcitation. Le taux d'espèce photoexcitée d'un système coopératif est, en effet, dépendant de la durée de vie de l'état HS métastable (équilibre photoexcitation-relaxation). Les processus de relaxation sont beaucoup plus rapides pour les premiers centres photoexcités que lorsque la fraction tend vers l'unité. (cf. facteur d'auto-accélération dans les processus de relaxation, I.3.3.2).

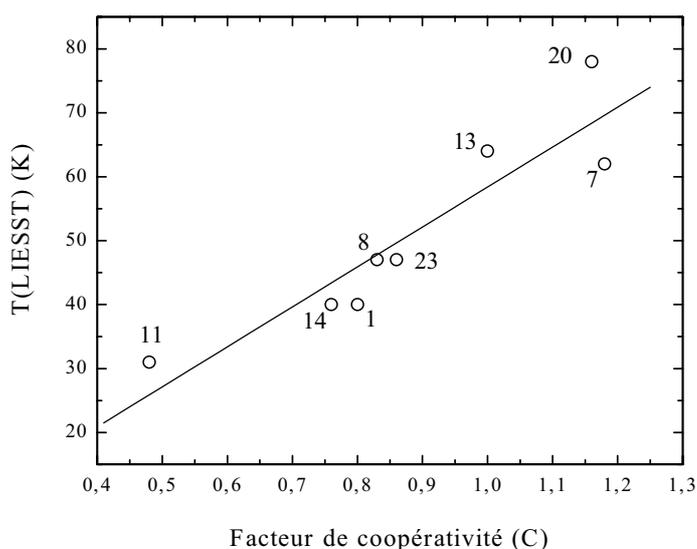


Figure II.45 : $T(\text{LIESST})$ en fonction du facteur de coopérativité $C (= \Gamma/2RT_{1/2})^{[3b]}$ estimé à partir du facteur Γ du modèle de Slichter et Drickamer (cf. I.2.3) pour la famille $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2$.^[25]

Cette discussion à propos de la coopérativité est, toutefois, très délicate. Il n'est pas exclu que, dans la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, l'arrangement structural influe non seulement sur la coopérativité mais aussi, même faiblement, sur la géométrie de la sphère de coordination (cf. II.4.3). Il devient ainsi difficile dans cette série de dissocier le rôle de chacun des paramètres. A cet égard, la discussion basée sur la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ s'avère plus rigoureuse. Il peut être en effet considéré que la sphère locale de coordination FeN_6 reste relativement inchangée d'un composé à l'autre lorsque l'anion ou le degré d'hydratation

change. Dans ce cas, la valeur de T_0 ne semble pas être influencée par la coopérativité de la TS thermique.

Cette constatation semble être également confirmée par des études de modélisation menées sur le T(LIESST) (cf. I.4.1.4).^[26] La Figure II.46 présente diverses simulations réalisées en fonction du facteur de coopérativité E_a^* variant de 300 cm^{-1} à 0 cm^{-1} . La valeur de T(LIESST) est relativement peu affectée. Elle diminue légèrement avec l'augmentation de la coopérativité en raison du processus d'auto-accélération (cf. I.3.3.2).

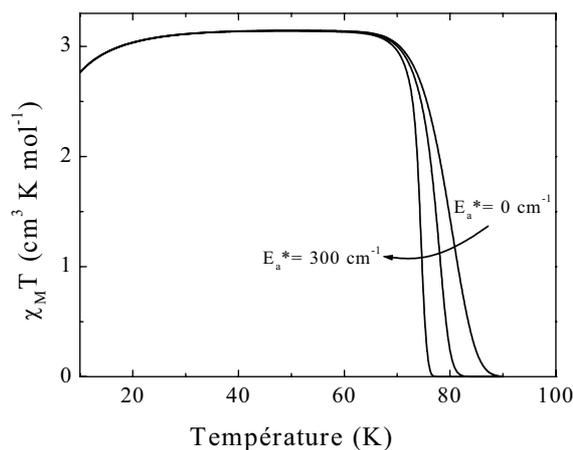


Figure II.46 : Simulation du T(LIESST) en fonction du facteur de coopérativité E_a^* (= 300, 120 et 0 cm^{-1}).

La seule influence notable de la coopérativité concerne le caractère abrupt de l'expérience du T(LIESST). Plus le système est coopératif, plus la forme du T(LIESST) est abrupte. La dérivée du produit $\chi_M T$ vs T devient ainsi mieux définie. A titre d'exemple, la Figure II.47 compare l'allure de la dérivée obtenue pour les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$. Il existe une grande similitude entre le caractère abrupt de la TS thermique et l'allure du T(LIESST).

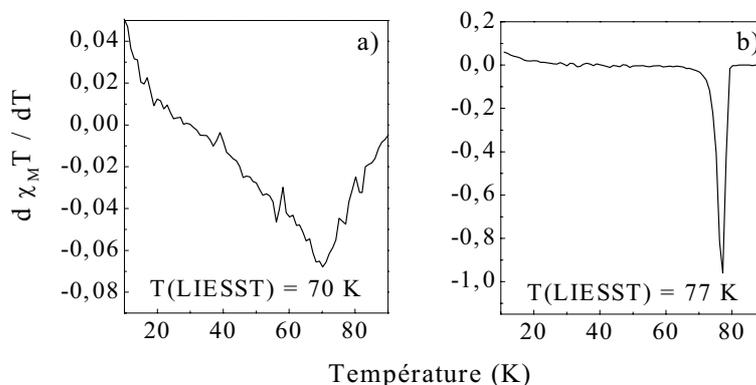


Figure II.47 : Dérivée $d\chi_M T / dT$ des courbes T(LIESST) des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$.

En conclusion, seule l'allure de la courbe T(LIESST) est affectée par la coopérativité. L'existence, ou non, d'interactions à longue et courte portée affecte peu la valeur T_0 . Cette dernière semble donc beaucoup plus dépendante de la nature même de la sphère de coordination. Dans les deux paragraphes suivants, nous allons tenter d'identifier le rôle joué par la contribution électronique du ligand et l'importance d'une modification structurale sur T_0 .

II.4.2 - Contribution électronique du ligand

Sur la base des études structurales des sels hydratés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$,^[5-7] il a été montré l'existence d'un grand nombre de liaisons H impliquant les groupes $>\text{NH}$ du pyrazole, les anions et les molécules de solvant. L'état BS de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$, observé à température ambiante, a été attribué à l'augmentation de la densité électronique du pyrazole. L'état HS de la forme anhydre a été, quant à lui, expliqué par la perte des liaisons H et la modification de la contribution électronique du ligand. Le processus de désolvatation, capable de modifier le pouvoir donneur des groupements pyrazole, influe ainsi fortement sur l'état de spin et sur les propriétés de la TS thermique. A l'opposé, l'influence de cette modification électronique semble négligeable sur la valeur finale de T_0 . Quels que soient le degré de solvation et la nature de l'anion, l'ensemble des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ se distribue autour de la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. Cette observation est également en accord avec les résultats préalablement décrits pour la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$. Un alignement des couples T(LIEST)- $T_{1/2}$ avait été obtenu indépendamment des modifications électroniques de la sphère de coordination interne (remplacement du NCS par le NCSe) (cf. I.4.2).^[3,22]

Ces diverses remarques nous amènent donc à conclure rapidement que l'influence de la contribution électronique du ligand sur la valeur finale de T_0 n'est pas déterminante. Examinons alors l'importance de la contribution structurale.

II.4.3 - Paramètres structuraux

Dans ce paragraphe, nous avons volontairement restreint notre discussion aux aspects structuraux de la sphère de coordination FeN_6 , c'est-à-dire, à la dilatation/contraction de la sphère de coordination et/ou à la distorsion des angles autour de l'ion métallique.

II.4.3.1 - Dilatation/contraction de la sphère de coordination

La dilatation et contraction de la sphère sont liées à la variation des distances entre le centre métallique et le ligand. La Figure II.48 présente l'histogramme des distances Fe-N connues à ce jour pour un octaèdre FeN_6 .^[27] La distance moyenne Fe-N des complexes BS est autour de 1,97 Å et celle de l'état HS est 2,18 Å. La variation moyenne entre les deux états, $\Delta \bar{r}$, est donc de 0,2 Å.

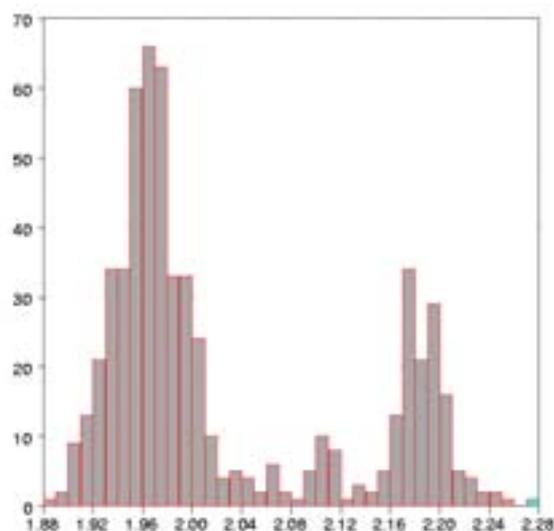


Figure II.48 : Histogramme des distances Fe-N (Base de données de la CDS, Cambridge Structural Data Bank, Avril-2002).^[27]

Il est bien connu que la distance entre le métal et le ligand influence la force du champ de ligand et donc les propriétés magnétiques du complexe. Mais qu'en est-il des propriétés photomagnétiques ? L'augmentation de la variation $\Delta\bar{r}$ implique un accroissement du facteur S. En conséquence, selon l'approche SCC (cf I.3.4), le processus de relaxation HS \rightarrow BS devrait diminuer et la valeur T(LIESST) augmenter.^[28]

♦ Analyser l'influence de la déformation (dilatation/contraction) de la sphère FeN_6 sur les valeurs T(LIESST) et T_0 nécessite de comparer, pour un même complexe, la structure des états BS et HS. Malheureusement, dans de nombreux cas, seul l'un des états de spin est caractérisé. Ceci est particulièrement vrai pour les composés issus de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$. La résolution structurale est aujourd'hui connue pour - les composés BS : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[5] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^[6] $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[5] et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (cf. II.2.2.2) et - les composés HS : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[7] et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$.^[7] La comparaison des distances Fe-N entre les deux états de spin ($\bar{r}_{\text{BS}} \approx 1,95 \text{ \AA}$ et $\bar{r}_{\text{HS}} \approx 2,16 \text{ \AA}$) ne peut être que indirecte. Dans cette série, la variation moyenne $\Delta\bar{r}$ est estimée à $0,21 \text{ \AA}$.

Pour un certain nombre de composés, la structure cristalline a été résolue dans les deux états. L'Annexe 3 collecte l'ensemble des composés dont la structure et la mesure du T(LIESST) sont connues. La Figure II.49-a présente le diagramme T(LIESST) vs $\Delta\bar{r}$. Clairement, cette base de données doit être enrichie. Globalement, le T(LIESST) semble peu affecté par $\Delta\bar{r}$. La légère augmentation observée pourrait être en accord avec le modèle décrit par Hauser (cf. I.3.4.) Toutefois, la relation entre T_0 et $\Delta\bar{r}$ est loin d'être évidente. Pour un même $\Delta\bar{r}$ autour de $0,21 \text{ \AA}$, les composés de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ se distribuent sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$ tandis que le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (20) se situe proche de la droite $T_0 = 120 \text{ K}$. De même, le composé $[\text{Fe}(\text{PM-Aza})_2(\text{NCS})_2]$ (11) dont le $\Delta\bar{r}$ est $0,19 \text{ \AA}$ se

positionne sur la droite $T_0 = 100$ K tandis que le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (7) dont le $\Delta\bar{r}$ est plus faible ($= 0,17 \text{ \AA}$) est sur la droite $T_0 = 120$ K.

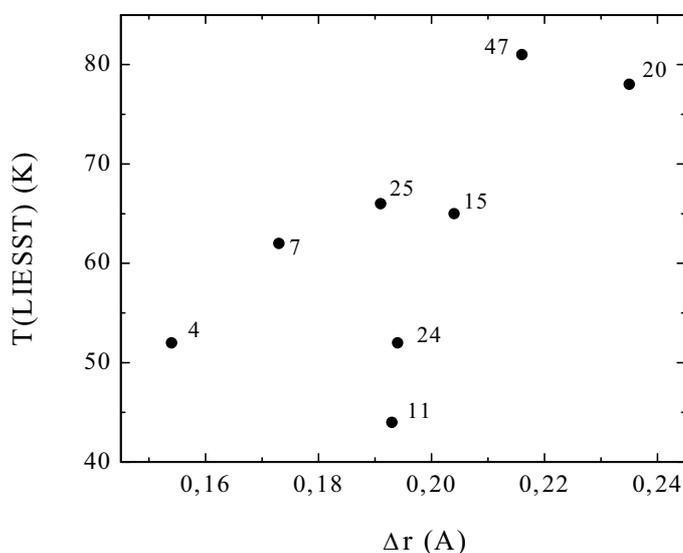


Figure II.49 : Valeurs de T(LIESST) et de $\Delta\bar{r}$ pour une ensemble de composés de Fe(II).^[27]

◆ Une approche alternative serait peut-être de raisonner sur une déformation anisotrope et non isotrope, c'est-à-dire, de considérer une élongation privilégiée dans la sphère de coordination. Il est en effet connu que les composés FeP_4X_2 présentent des liaisons Fe-P plus longues que celles des composés Fe-N. Les structures des complexes $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (dppen = cis-1,2-bis(diphénylphosphino)éthylène), résolues à haute et basse température, ont ainsi montré un $\Delta\bar{r}_{\text{Fe-P}}$ de 0,27 à 0,28 Å^[31] contre un $\Delta\bar{r}_{\text{Fe-N}}$ de 0,16 à 0,2 Å dans le cas des composés FeN_6 .^[32] Or, Wu et coll. ont rapporté pour les composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot \text{solv}$ (X = Cl⁻, Br⁻ et solv = CHCl₃, CH₂Cl₂) des cinétiques de relaxation de l'état photo-induit beaucoup plus lentes que celles traditionnellement observées pour les composés FeN_6 .^[31a] Capes, en collaboration avec le groupe de Le Floch et Mathey du laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique, a donc étudié cette idée de déformation anisotrope de la sphère de coordination. Elle a reproduit la synthèse d'un ensemble de composés à base de phosphore. La Figure II.50 rapporte à titre d'exemple, les propriétés magnétiques et photomagnétiques de trois complexes FeP_4X_2 .^[21] Le couple T(LIESST)- $T_{1/2}$ a été déterminé pour chacun d'entre eux.

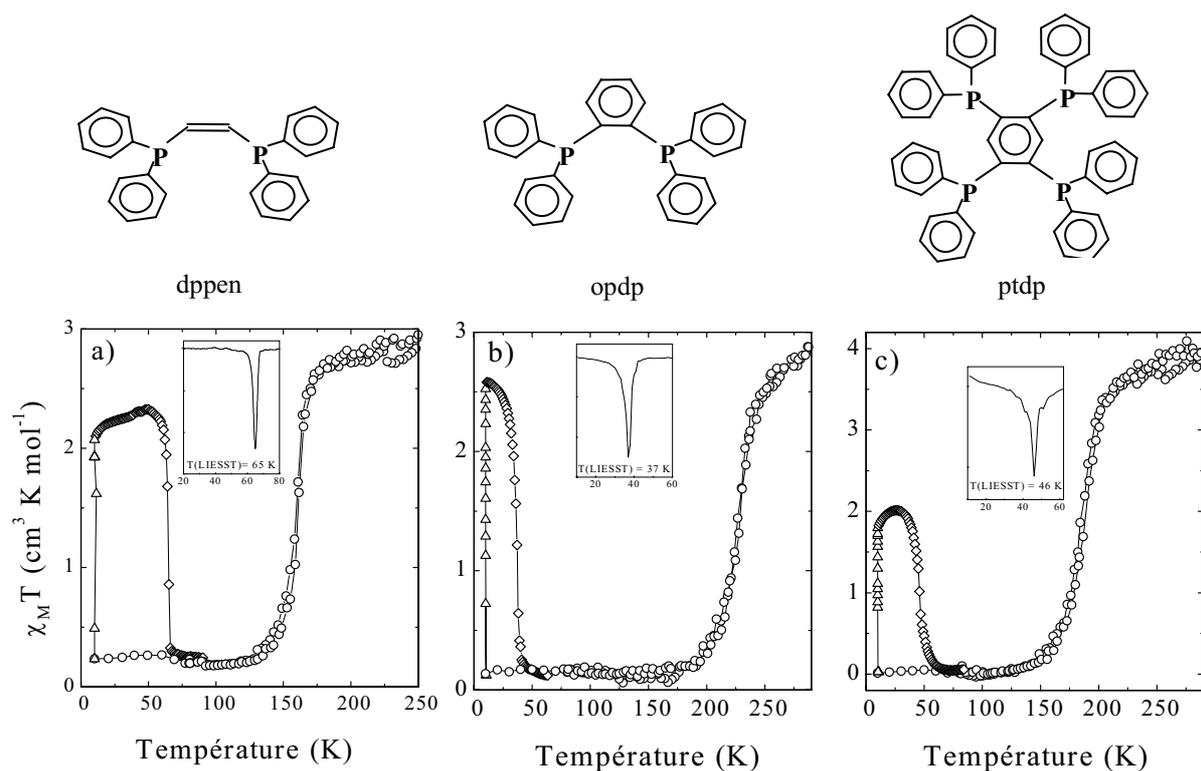


Figure II. 50 : Comportement magnétique et photomagnétique des composés a) $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (25), b) $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Br}_2]$ (28) et c) $[\text{Fe}(\text{ptdp})_2\text{Br}_2]$ (29).^[21]

La Figure II.51 collecte l'ensemble des données $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ des composés FeP_4X_2 et compare ces valeurs à celles issues des complexes FeN_6 . Clairement, les composés phosphorés se distribuent aléatoirement autour des droites $T_0 = 100$ K et $T_0 = 120$ K. Aucune augmentation de T_0 ne peut être mise en évidence. Il semble donc que l'influence d'une élévation privilégiée de la liaison fer-ligand ne soit pas le facteur déterminant pour accroître la valeur finale T_0 .

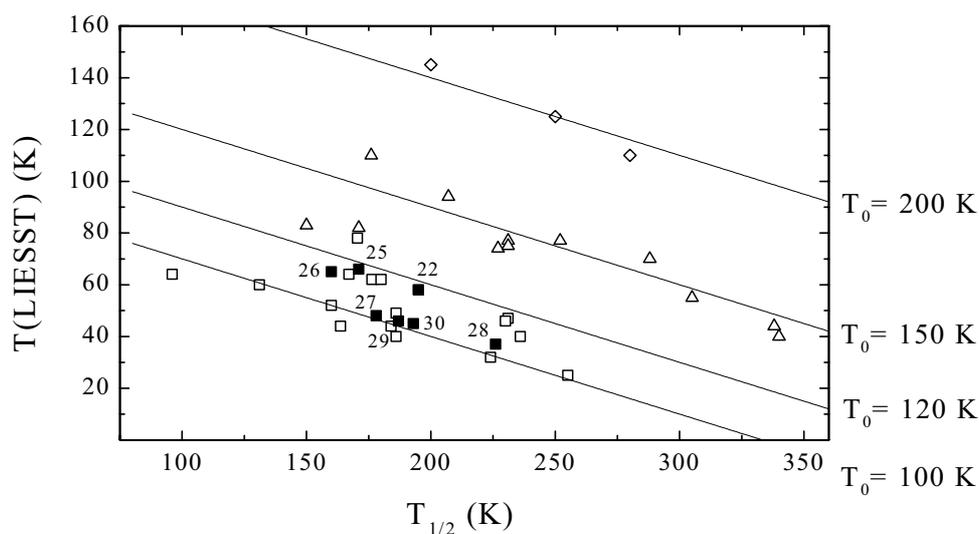


Figure II.51 : Représentation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ incluant la série des dérivés phosphorés (■) (cf. Annexe 3).

II.4.3.2 - Distorsion angulaire de la sphère de coordination

De façon générale, la distorsion angulaire d'une sphère de coordination peut être estimée selon différentes méthodes.^[27] Dans ce paragraphe nous avons choisi de suivre le facteur Σ , qui représente l'écart à 90° des douze angles cis constituant l'octaèdre (équation II.2).^[33] La Figure II.52 rapporte la variation du T(LIESST) en fonction de Σ . Cette base de données doit être complétée dans le futur. Toutefois, il semble, à la vue de la distribution aléatoire des données, qu'aucune relation directe entre la distorsion de l'octaèdre et le T(LIESST) existe. Par ailleurs, une comparaison en tenant compte de l'influence de $T_{1/2}$, suggère également l'absence de corrélation directe entre T_0 et Σ .

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\varphi_i - 90|) \quad (\text{II.2})$$

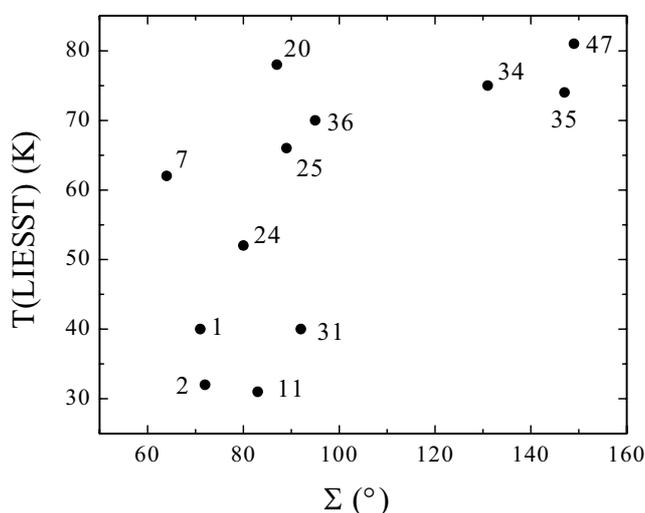


Figure II. 52 : Représentation de T(LIESST) en fonction de Σ .^[27]

II.4.4 - Nature de la sphère de coordination

Au cours des paragraphes précédents nous avons signalé que les interactions à longue et courte portée (coopérativité) affectaient peu la valeur finale de T_0 . Par la suite, la comparaison entre les phases hydratées et déshydratées de la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$, nous a conduit à proposer que l'influence de la contribution électronique du ligand sur la valeur finale de T_0 soit également négligeable. Nous avons alors tenté d'analyser les effets d'une modification structurale de la sphère de coordination sur les propriétés photomagnétiques. Toutefois, cette modification s'est révélée également peu significative.

Dans ce paragraphe, nous aimerions simplement comparer la nature de la sphère de coordination et la valeur finale T_0 . Aujourd'hui, notre base de données contient un grand nombre de composés:

- i) neutres du type $[\text{Fe}(\text{L})_y(\text{X})_2]$, avec L un ligand monodente ou bidente et X un ligand anionique (NCS, NCSe ou $(\text{N}(\text{CN})_2)$)
- ii) cationiques du type $[\text{Fe}(\text{L})_y]^{2+}$, avec L un ligand monodente, bidente ou tridentate.

La dépendance linéaire entre $T(\text{LIESST})$ et $T_{1/2}$ dans la famille du $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ souligne l'importance de la sphère de coordination. La droite $T_0 = 150 \text{ K}$ est issue d'une série de composés dont la sphère de coordination interne est formée par 2 ligands tridentes bpp, et seuls la nature de l'anion et le degré d'hydratation changent. La coopérativité de la TS thermique change sans toutefois affecter la valeur $T_0 = 150 \text{ K}$ finale.

En parallèle à cette remarque, il est intéressant de noter que le plus haut $T(\text{LIESST})$ mesuré à ce jour pour un complexe constitué par 6 ligands **monodentes** est celui du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (60 K).^[34] Ce composé se place sur la droite $T_0 = 100 \text{ K}$. Dans le cas des ligands **bidentes**, le complexe avec le plus haut $T(\text{LIESST})$ (78 K) est le système $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Ce composé se positionne sur la droite $T_0 = 120 \text{ K}$. Enfin, pour les complexes à base de ligands **tridentes**, le plus haut $T(\text{LIESST})$ (110 K) est celui du $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ qui se place sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. La Figure II.53 illustre un tel raisonnement. La clef de l'énigme se trouve peut-être ici.

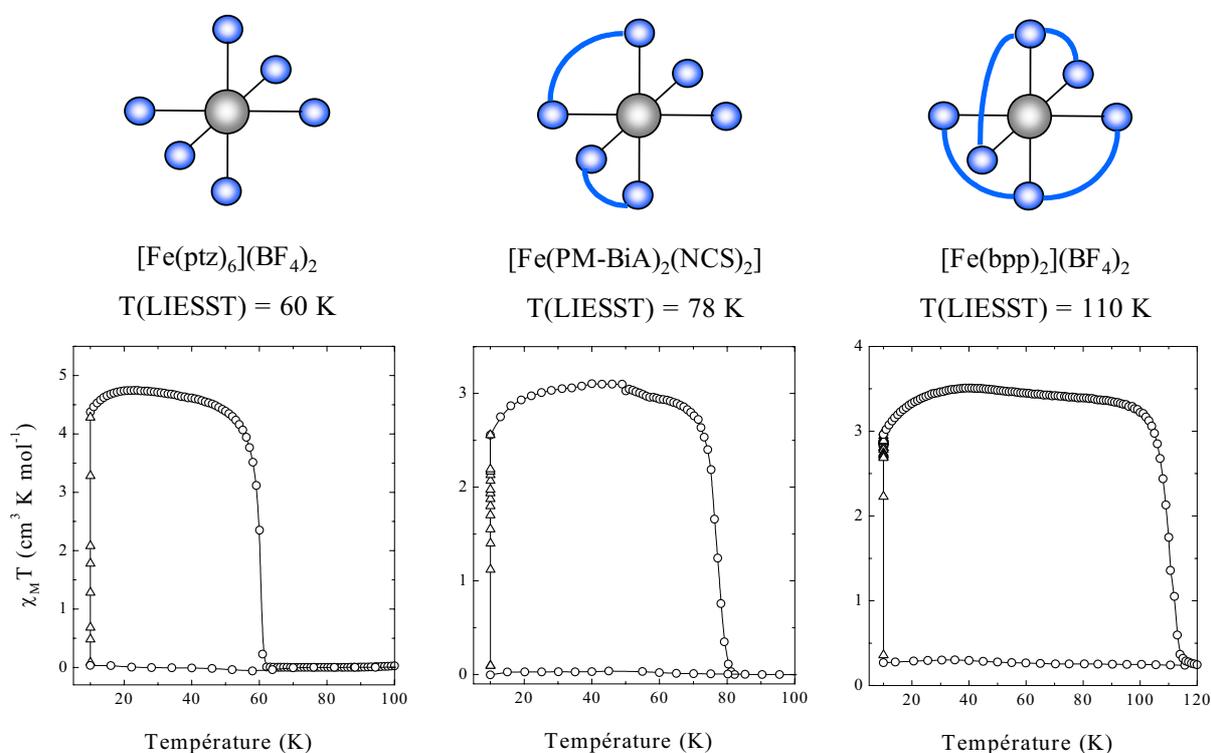


Figure II. 53 : Schéma des mesures $T(\text{LIESST})$ pour différentes sphères de coordination.

II.5 - Conclusion

Le premier chapitre de cette partie a été consacré à l'étude d'un ensemble de 13 dérivés de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$, certains d'entre eux déjà décrits dans la littérature. Le degré de solvatation de ces différents composés a été déterminé avec soin et l'analyse thermogravimétrique s'est avérée un outil indispensable. Le suivi de la TS thermique a été réalisé par susceptibilité magnétique et par réflectivité optique. Des changements drastiques du comportement magnétique ont été constatés lors de la perte de molécules de solvant. La variété des comportements magnétiques est donc très riche: TS graduelles, abruptes, abruptes avec hystérésis, partielles ou en deux étapes. Enfin, l'étude photomagnétique des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ a été systématiquement réalisée et les divers T(LIESST) ont été déterminés.

Dans le deuxième chapitre, nous avons collecté l'ensemble des T(LIESST) obtenus et il a été constaté que pour des $T_{1/2}$ similaires, les composés de la famille bpp présentaient des T(LIESST) plus élevés que ceux préalablement mesurés pour la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Par ailleurs, l'ensemble des points T(LIESST)- $T_{1/2}$ de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ s'aligne sur une même droite, parallèle aux précédentes (éq. $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$). La valeur T_0 de cette famille est 150 K. Dans ce chapitre, nous avons également rapporté les résultats obtenus par Hashimoto avec les analogues du bleu de Prusse. Une quatrième droite parallèle aux trois précédentes a ainsi été décrite. La valeur de T_0 est cette fois égale à 200 K.

Le dernier chapitre de cette partie a été dédié à l'analyse des différents facteurs susceptibles d'influencer la position des lignes, c'est-à-dire, la valeur finale T_0 . Le rôle de la coopérativité a tout d'abord été considéré. La grande variété des comportements magnétiques observés dans la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$, confrontée au fait que l'ensemble des données T(LIESST)- $T_{1/2}$ appartiennent à la même droite $T_0 = 150$ K, nous a conduit à négliger le paramètre de coopérativité. Cette conclusion a été par la suite confirmée par des simulations sur le T(LIESST) réalisées en faisant varier le paramètre de coopérativité E_a^* de 0 à 300 cm^{-1} .

La contribution électronique du ligand a été ensuite considérée. Dans la série du bpp, elle varie entre la forme hydratée et la forme anhydre. De même, dans la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$, le changement du groupe NCS par NCSe affecte l'électronique du ligand impliqué dans la sphère de coordination. Toutefois, dans les deux cas, ces variations semblent ne pas affecter le paramètre T_0 . Nous avons donc mené une réflexion sur la contribution structurale de la sphère de coordination, en suivant le facteur de dilatation ($\Delta\bar{r}$) et de distorsion angulaire de l'octaèdre (Σ). Leurs rôles sur la valeur finale T_0 semblent négligeables.

Notre attention s'est finalement focalisée sur la sphère de coordination interne du complexe. Dans la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ elle reste inchangée, tout comme la valeur T_0 . Il a été ainsi remarqué que plus la denticité du ligand augmentait, plus le T(LIESST) était haut. Cette observation constitue le point de départ de la Partie III.

II.6 - Bibliographie

- 1 P. Gütllich, *Structure and Bonding*, Berlin, 44 (1981) 83.
- 2 N. Moliner, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J.A. Real, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3986.
- 3 a) J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capès, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10630 ; b) L. Capès, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2246.
- 4 K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1645.
- 5 K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 869.
- 6 K.H. Sugiyarto, K. Weitzner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 50 (1997) 869.
- 7 K.H. Sugiyarto, M.L. Scudder, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 755.
- 8 T. Buchen, P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4573.
- 9 T. Buchen, P. Gütllich, K. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* 9 (1996) 1134.
- 10 P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- 11 Y. Lin, S.A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.* 14 (1977) 345.
- 12 a) A.T. Baker, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 38 (1985) 207 ; b) P.E. Figgins, D.H. Busch, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 2236.
- 13 a) M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 194 ; b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985 ; c) J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, L. Olivier, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10861.
- 14 P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A.E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C.R. Acad. Sci. Ser. IIC: Chim.* (2001) 161.
- 15 a) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A*, 354 (1996) 359 ; b) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem.* 20 (1996) 503.
- 16 W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* 9 (1998) 1311.
- 17 O. Roubeau, A.F. Stassen, I. Ferrero Gramage, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, J. Jaasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron*, 20 (2001) 1709.
- 18 a) J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1404 ; b) Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wiczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M.F. Rudolf, *Molecular Inorganic Chemistry, C.R. Acad. Sci. Paris*, II (1998) 523.
- 19 A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4245.

- 20 V. Niel, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J.A. Real, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 2445.
- 21 L. Capes, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2000.
- 22 J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 115.
- 23 a) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 678, b) F. Varret
- 24 a) E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918 ; b) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- 25 C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- 26 G. Chastanet, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2002.
- 27 P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Topics curr Chem.* soumis (2002).
- 28 a) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710 ; b) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* 17 (1995) 17 ; c) J. Jeftic, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, 57(11) (1996) 1743 ; d) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990) 507 ; e) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- 29 V. Money, Y. Radosavljevic Evans, M.A. Halcrow, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, *Chem. Comm.* (2003) 158.
- 30 a) J. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3008 ; b) B. Gallois, J.A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1152 ; c) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985 ; d) J.A. Real, M.C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3587 ; e) C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339.
- 31 a) C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339 ; b) F. Ceconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3423
- 32 a) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024; b) E. König, *Structure and Bonding*, 76 (1991) 51.
- 33 P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2546.
- 34 E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074.

PARTIE III

Complexes de Fe(II) à base de ligands polydentes

III.1 – Introduction	111
III.2 – Autres complexes de Fe(II) à base de ligands tridentés	113
III.3 – Complexes de Fe(II) et ligands macrocycles	126
III.4 – Conclusion	135
III.5 – Bibliographie	136

III.1 - Introduction

Dans la Partie II, nous venons de proposer que la denticité du ligand affecte de façon significative les propriétés photomagnétiques. Nous allons, ci-après, tenter d'enrichir notre base de données en élaborant des complexes à base de ligands de denticité égale ou supérieure à 3. Les nouvelles données T(LIESST)- $T_{1/2}$ permettront peut-être d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

◆ Nous avons sélectionné, tout d'abord, deux autres systèmes cationiques contenant un ligand tridente afin de vérifier l'influence du degré de coordination sur la valeur finale de T_0 . Les deux ligands sélectionnés sont la 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine (bzimpy) et le 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (paptH) (Schéma III.1).

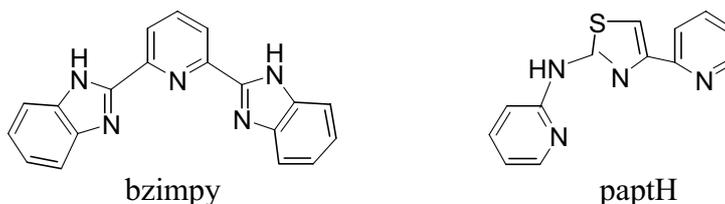


Schéma III.1 : Schéma des ligands 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine (bzimpy) et 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (paptH).

Le ligand bzimpy a été choisi, d'une part, pour sa ressemblance avec le ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp), et d'autre part pour ses propriétés magnétiques et photomagnétiques originales.^[1,2] A titre d'exemple, pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$, une transition de spin au-dessus de la température ambiante a été décrite^[2c] et l'effet LIESST a été mis en évidence.^[3] Le ligand bzimpy contient un groupe pyridine et deux unités imidazole avec un site >NH pouvant être impliqué dans un réseau de liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec les molécules de solvant et/ou les anions.

Le ligand paptH, quant à lui, a été sélectionné en raison des travaux rapportés par Goodwin en 1978.^[4] Des expériences de piégeage de l'état HS par refroidissement rapide (effet de trempage) ont mis en évidence l'existence de durées de vie anormalement longues pour le complexe $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$. Par exemple, la durée de vie de l'état métastable HS à 180 K a été annoncée supérieure à 20 minutes.^[4]

◆ Par la suite, nous présenterons le cas de deux autres ligands tridentes (Schéma III.2). Il s'agit des ligands 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (bpp1) et 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyrazine (bpp2), synthétisés par l'équipe de Halcrow et étudiés au sein de l'ICMCB par Money. La structure de ces systèmes est également très proche de celle du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp).

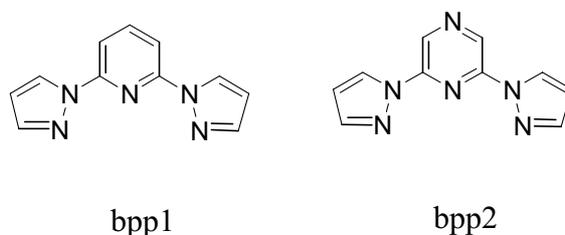


Schéma III.2 : Schéma des ligands 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (bpp1) et 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyrazine (bpp2).

Aujourd'hui, divers complexes du Fe(II) à base des ligands bpp1 et bpp2 sont connus pour présenter une TS. C'est notamment le cas des dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{ClO}_4)_2$.^[5] Howard et Money ont, par ailleurs, rapporté la structure de l'état HS à température ambiante et des états BS à 120 K et 30 K.^[6] Les auteurs ont également déterminé la structure de l'état HS photo-induit en irradiant le monocristal ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) à 30 K. Ils ont constaté un changement volumique de la maille élémentaire entre 80(2) K et 85(2) K suggérant ainsi un T(LIESST) autour de ce domaine de température.^[6]

◆ Enfin, la section III.3 sera consacrée à la synthèse et aux caractérisations magnétique et photomagnétique de divers complexes cationiques à base de ligands macrocycles (Schéma III.3). L'idée est d'étudier des complexes contenant des ligands de denticité supérieure à 3. Les résultats décrits par Nelson^[7] et, plus récemment, par Sato^[8] pour un complexe à base de ligand macrocycle sont très encourageants. Il s'agit du système $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui présente une TS et un T(LIESST) de 130 K.

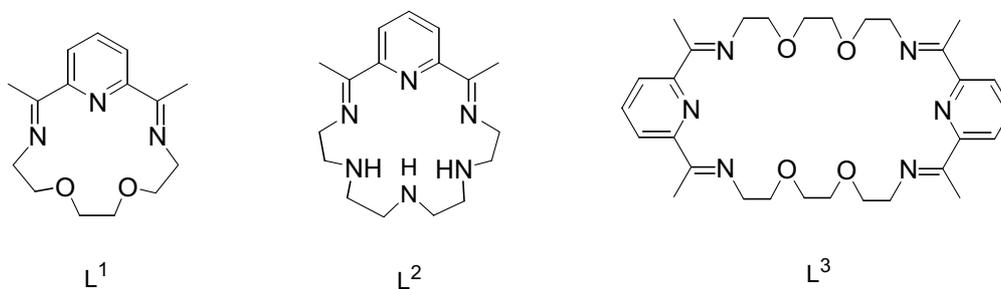


Schéma III.3 : Représentation schématique des ligands L^1 , L^2 et L^3 .

III.2 - Autres complexes du Fe(II) à base de ligands tridentes

III.2.1 - Famille du 2,6-bis(2-benzimidazol-2-yl)pyridine (bzimpy)

Divers complexes du Fe(II) à base de ligand 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine (Schéma III.4) sont décrits dans la littérature.^[1-3] La majeure partie de ces dérivés sont BS à température ambiante. C'est notamment le cas des complexes $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[9] et $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[3] Certains dérivés, toutefois, présentent une TS thermique. A titre d'exemple, Boca et al.^[2c] ont observé une TS à $T_{1/2\downarrow} = 397 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 409 \text{ K}$ avec un effet photomagnétique à basse température pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.^[3]

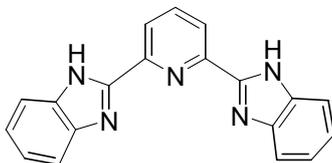


Schéma III.4 : Schéma du ligand 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine (bzimpy), commercialement disponible chez Aldrich.

III.2.1.1 - Synthèse et analyse thermogravimétrique

L'élaboration des complexes consiste, d'une part, à synthétiser le dérivé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2$ comme décrit par Boca^[2a] et, d'autre part, à substituer l'anion par un excès du sel. Toutefois, il est à noter que l'analyse centésimale (Annexe 2) suggère, pour un certain nombre de complexes, une substitution anionique incomplète. Ce travail est loin d'être achevé. Il convient de considérer ces travaux comme une approche préliminaire.

a) Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 2$ et 0

Une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,064 g, $0,32 \cdot 10^{-3}$ mol) dans de l'éthanol (3 mL) est ajoutée goutte à goutte sur une solution éthanolique de ligand bzimpy (0,2 g, $0,64 \cdot 10^{-3}$ mol) préalablement portée à 70°C. La solution devient violette dès les premières gouttes et un précipité apparaît après quelques heures à -5°C. Après filtration et lavage à l'éthanol froid, on obtient 0,2 g de poudre violette foncée (Rdt = 80 %).

L'analyse thermogravimétrique du complexe (Figure III.1-a) révèle une perte en masse ayant lieu en deux étapes. La perte totale à 390 K est de 4,5% et équivaut au départ de 2 molécules d'eau. Le spectre de masse réalisé pendant l'analyse confirme la nature des molécules partantes. La couleur violette du composé reste inchangée après déshydratation. Les analyses centésimales sont en accord avec la formulation $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) Synthèse du complexe $[Fe(bzimpy)_2](BPh_4)Cl \cdot mEtOH$ avec $m = 2$

Le sel $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,05 g, $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol) est solubilisé dans un mélange éthanol/eau (3 mL/2 mL) préalablement dégazé. Pendant 5 minutes, la solution est portée à $60^\circ C$ sous agitation et sous atmosphère d'azote. Une solution de $NaBPh_4$ (0,7 g, 10 mL éthanol) est ensuite ajoutée. Le mélange est filtré sous azote puis ajouté à une solution chaude de ligand $bzimpy$ (0,16 g, 10 mL éthanol). Le précipité apparu est filtré et séché. 0,25 g de poudre cristalline violette est recueilli (Rdt = 67 %).

L'ATG (Figure III.1-b) montre une perte en masse de 7,4% lorsque la température est élevée à 445 K. A cela doit être ajoutée la masse également perdue lorsque la température est maintenue à 455 K pendant 50 minutes. La perte en masse totale est donc de 14 %, soit l'équivalent de 2,5 molécules d'éthanol. Le composé, initialement mauve clair, fonce lors du traitement thermogravimétrique. L'analyse centésimale suggère une formulation $[Fe(bzimpy)_2](BPh_4)Cl \cdot 2EtOH$.

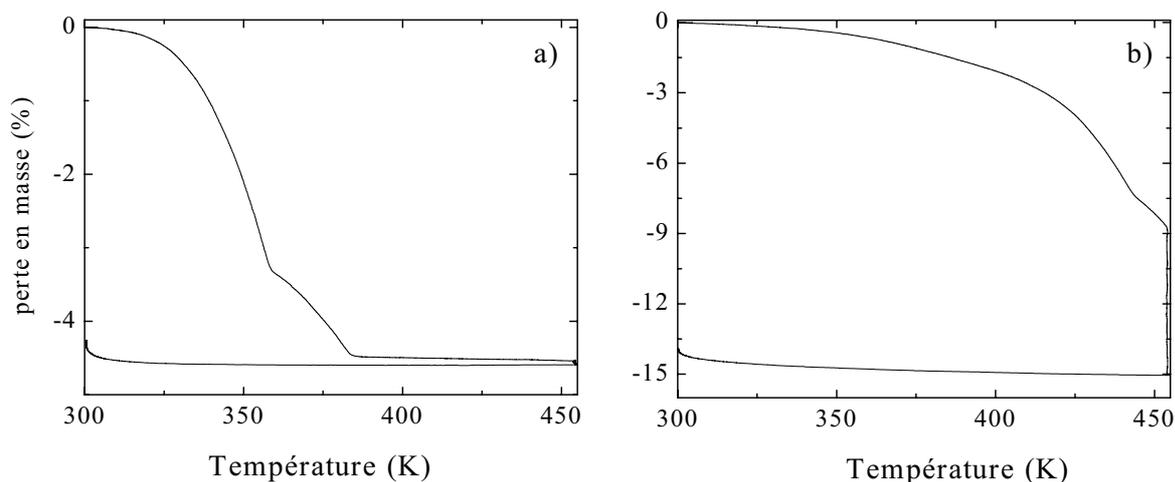


Figure III.1 : Analyse thermogravimétrique des composés : a) $[Fe(bzimpy)_2]Cl_2 \cdot nH_2O$ et b) $[Fe(bzimpy)_2](BPh_4)Cl \cdot mEtOH$.

c) Synthèse du complexe $[Fe(bzimpy)_2](NCS)Cl$

Une solution aqueuse (4 mL) de $KNCS$ (0,2 g) est ajoutée à une solution éthanolique chaude de $[Fe(bzimpy)_2]Cl_2$ ($0,32 \cdot 10^{-3}$ mol) fraîchement préparée. Après agitation (15 minutes), le milieu réactionnel est refroidi puis placé à $-5^\circ C$ pendant 24 h. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éthanol puis séché à l'air. 0,15 g de poudre violette est ainsi récupéré (Rdt = 59 %). L'analyse thermogravimétrique n'a indiqué aucune perte en masse. L'analyse centésimale, quant à elle, est relativement médiocre et suggère une substitution incomplète de l'anion chlorure par le thiocyanate.

d) Synthèse du complexe $[Fe(bzimpy)_2](BF_4)_2$

Une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,11 g, $0,32 \cdot 10^{-3}$ mol) dans un mélange méthanol/eau (3/2) est additionnée goutte à goutte à une solution méthanolique chaude de *bzimpy* (0,2 g, $0,64 \cdot 10^{-3}$ mol). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 15 minutes, puis refroidi à température ambiante. Le précipité formé est ensuite filtré et séché à l'air. 0,15 g de poudre mauve est récupéré (Rdt = 54 %).

L'analyse thermogravimétrique du composé est rapportée sur la Figure III.2-a. Une perte de masse de 1,6% est enregistrée entre la température ambiante et 520 K et 0,3% après 1 heure à 520 K. La perte en masse totale est donc relativement faible. L'analyse centésimale confirme l'absence de solvant.

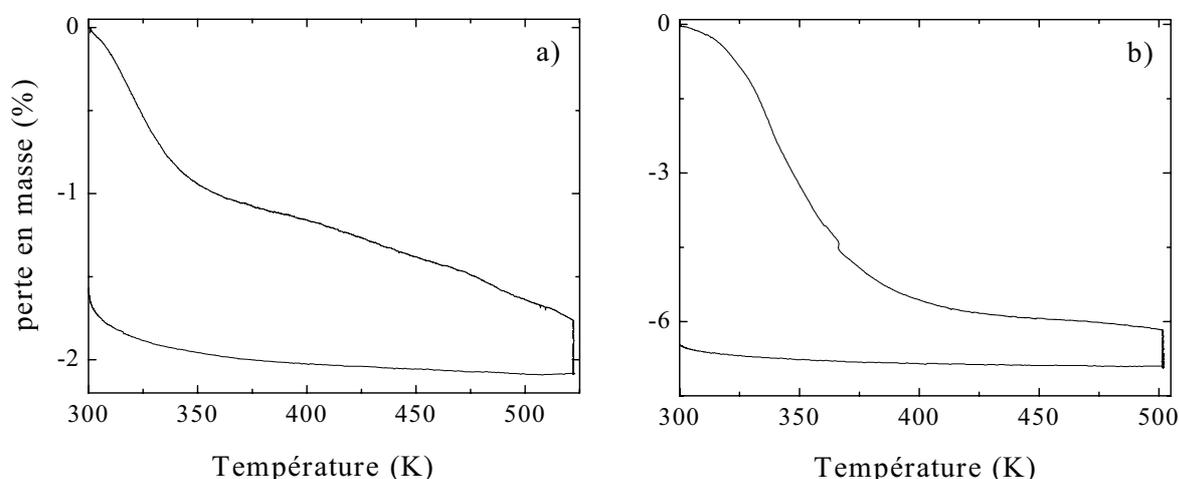


Figure III.2 : Analyse thermogravimétrique des composés a) $[Fe(bzimpy)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$ et b) $[Fe(bzimpy)_2](ns)Cl \cdot nH_2O$.

e) Synthèse du complexe $[Fe(bzimpy)_2](ns)Cl \cdot nH_2O$ avec $n = 4$

0,64 g du sel $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ($0,32 \cdot 10^{-3}$ mol) est dissous dans un mélange méthanol/eau (3 mL/2 mL). Une solution chaude de α -naphtalène sulfonate de sodium dans du méthanol/eau (20 mL/2 mL) est versée sur la solution de fer. La solution jaune-vert est agitée pendant 10 minutes puis filtrée sous azote sur une solution de ligand *bzimpy* (0,2 g, $0,64 \cdot 10^{-3}$ mol) dans du méthanol dégazé (10 mL). Le précipité formé est filtré, et après séchage 0,092 g de poudre violette est récupéré (Rdt = 26 %).

La Figure III.2-b présente l'analyse thermogravimétrique. Une perte en masse de 6,1 % est détectée lors du chauffage à 500 K auquel s'ajoute 0,7 % après un maintien de 7 h à cette température. Ainsi il est suggéré un départ de 3,9 molécules d'eau. Ce résultat est en accord avec l'analyse centésimale donnant une formulation du type $[Fe(bzimpy)_2](ns)Cl \cdot 4H_2O$.

III.2.1.2 - Propriétés magnétiques

La Figure III.3 rapporte les propriétés magnétiques des différents composés au-dessus de 300 K. Une transition de spin en deux étapes est observée pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La première transition de spin est située à $T_{1/2\downarrow} = 312$ K et $T_{1/2\uparrow} = 367$ K avec une hystérésis thermique de 55 K et la deuxième TS se produit à $T_{1/2\downarrow} = 380$ K et $T_{1/2\uparrow} = 401$ K. Par comparaison avec l'analyse thermogravimétrique, il peut être proposé que la première TS corresponde au processus de déshydratation, comme préalablement décrit dans la série du $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$. Toutefois, le phénomène de TS en deux étapes est totalement reproductible. Il semble donc que le processus de TS soit assisté par un processus d'hydratation et de déshydratation.

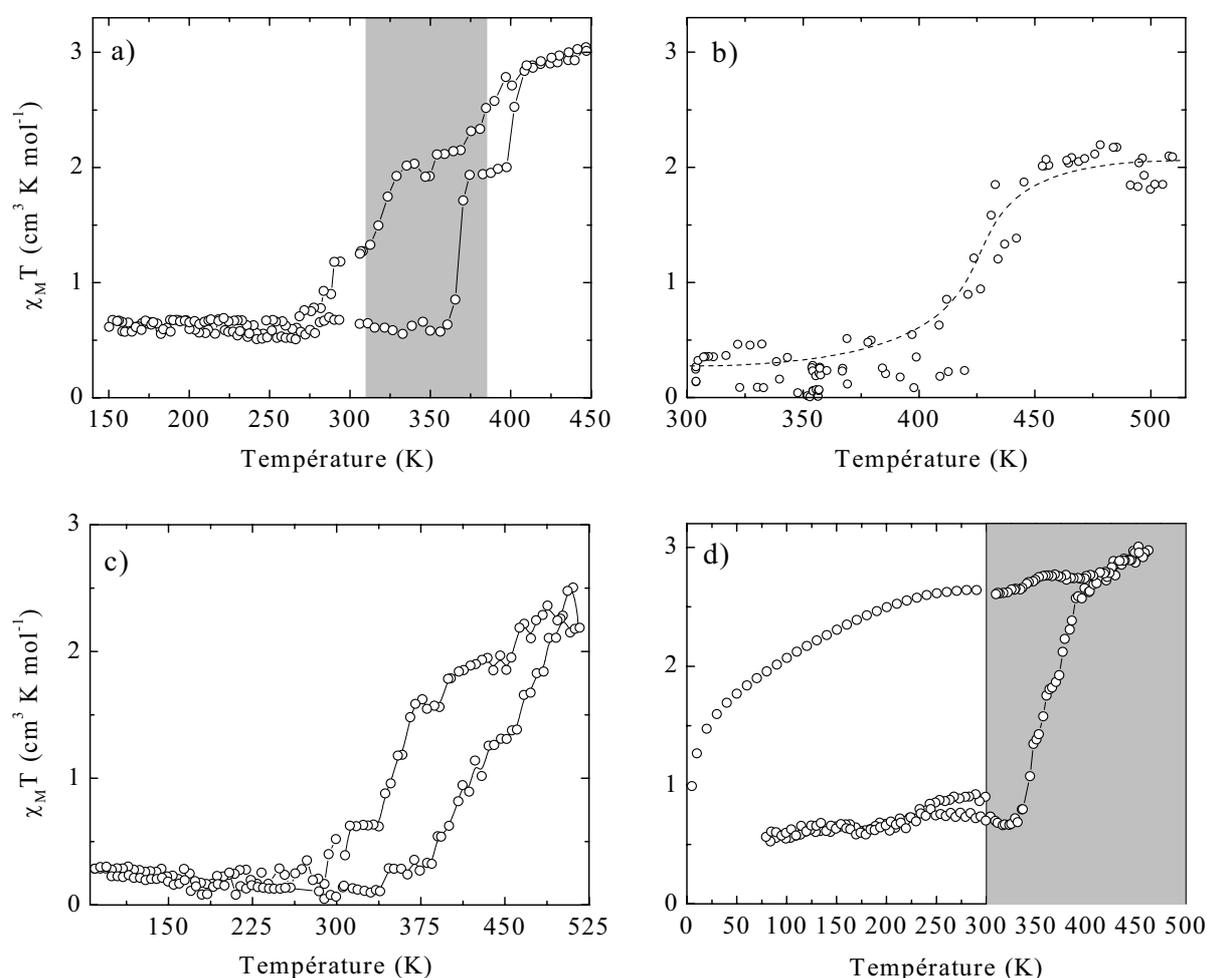


Figure III.3 : Propriétés magnétiques des composés a) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{NCS})\text{Cl}$, c) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ et d) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ns})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La zone grise correspond à la plage de température de déshydratation.

Le composé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{NCS})\text{Cl}$ est BS à température ambiante et partiellement HS à 460 K ($\chi_M T = 2,0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$). La transition, rapportée sur la Figure III.3-b, est graduelle et incomplète ($T_{1/2} = 425$ K). Le dérivé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$, par contre, présente une TS

thermique graduelle et quasiment complète entre température ambiante et 520 K (Figure III.3-c). La transition est accompagnée d'une hystérésis de 65 degrés centrée à 394 K. Enfin, le $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ns})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est BS à température ambiante. Le résidu HS à basse température est important ($\chi_M T = 0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'augmentation de la température provoque une TS autour de $T_{1/2} = 360 \text{ K}$ attribuable à la déshydratation décrite par ATG (Figure III.2-b). Le composé anhydre est, quant à lui, HS sur tout l'intervalle de température.

La Figure III.4 rapporte les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)\text{Cl}\cdot 2\text{EtOH}$. Il est HS à température ambiante et présente une transition de spin en deux étapes centrées, respectivement, à 199 K et 139 K. Ce comportement est parfaitement reproductible même après plusieurs mois de stockage. De telles propriétés magnétiques sont différentes de celles décrites par Boca pour le complexe tétrahydrate $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui présentait une TS graduelle autour de 320 K, et le dérivé anhydre, HS sur tout l'intervalle de température.^[2b]

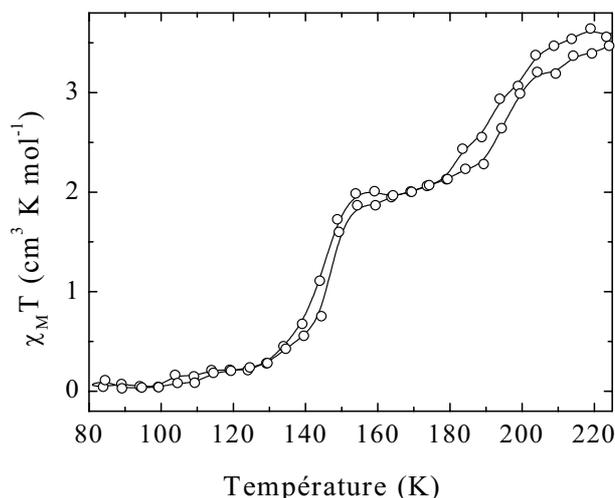


Figure III.4 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bzimpy})(\text{BPh}_4)\text{Cl}\cdot 2\text{EtOH}$.

III.2.1.3 - Résultats préliminaires concernant l'effet LIESST

Les premières expériences sont relativement encourageantes. La présence d'un effet LIESST a été mise en évidence par irradiation à 10 K pour les dérivés BPh₄, NCS et Cl. Toutefois, la fraction d'espèce photoinduite obtenue à saturation s'est avérée beaucoup plus faible que celle observée pour la série $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot \text{solv}$. Par ailleurs, un changement de comportement magnétique au cours des mesures de photomagnétisme a été constaté. Un phénomène de déshydratation partielle ou totale dans la cavité du SQUID est soupçonné. De plus amples études sont indispensables afin de rationaliser la mesure des T(LIESST).

III.2.2 - Famille du 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (paptH)

Au cours des années 1970, de nombreuses études de complexes contenant le ligand 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (noté paptH, Schéma III.5) ont été reportées dans la littérature.^[10] Parmi l'ensemble des composés, l'un des plus intéressants est, sans aucun doute, le composé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$ décrit par Goodwin.^[10a] Ce complexe présente une hystérésis thermique de 34 K à $T_{1/2\downarrow} = 229$ K et $T_{1/2\uparrow} = 263$ K. Par ailleurs, les durées de vie de l'état HS généré par piégeage thermique ont été rapportées comme anormalement longues.^[4]

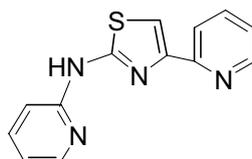


Schéma III.5 : Schéma du ligand 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole (paptH).

III.2.2.1 - Synthèse du paptH

a) Synthèse de la 1-(2-pyridyl)thiourée

Une solution de chlorure de benzoyle (6,9 mL, $d=1,211$ g/mL, $59,0 \cdot 10^{-3}$ mol) est additionnée goutte à goutte à une solution de KSCN (5,8 g, $59,6 \cdot 10^{-3}$ mol) dans l'acétone (250 mL). Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 10 minutes. Le précipité de KCl apparu est alors filtré et lavé à l'acétone. Le filtrat, contenant l'isocyanate de benzoyle, est porté de nouveau au reflux et une solution d'aminopyridine (5,5 g, $58,5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans l'acétone (15 mL) est ajoutée goutte à goutte. Après ajout d'eau glacée, le précipité jaune-orange est filtré puis traité avec une solution de KOH (8,0 g/ 70 mL H_2O) au reflux pendant 5 minutes. Le milieu réactionnel devenu marron est filtré. Le filtrat est acidifié à l'aide d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis neutralisé avec de l'ammoniaque. Le précipité jaune obtenu après filtration est recristallisé dans un mélange éther éthylique/éther de pétrole. On obtient 1,8 g de 1-(2-pyridyl)thiourée (Rdt = 18 %). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm : 10,5-9,5 (s, 3H, NH_2 , NH) ; 8,2 (dd, 1H, CH-N) ; 7,6 (m, 1H, CH-CH-CH-N) ; 6,9 (m, 2H, CH-CH-CH-CH-N).

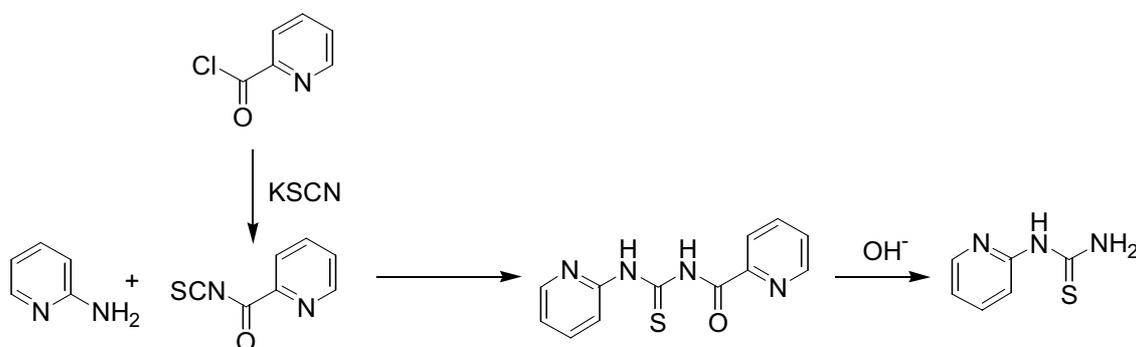


Schéma III.6 : Voie de synthèse de la 1-(2-pyridyl)thiourée.^[11]

b) Synthèse du 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole

Une solution de 2-acétylpyridine (2 ml, $16 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 20 mL de benzène et 5 mL d'acide acétique est traitée avec une solution de brome (0,85 mL, $16 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 15 mL de benzène. Le précipité recueilli est ensuite traité avec une solution saturée de K_2CO_3 puis lavé abondamment avec de l'éther éthylique afin de récupérer la bromoacétylpyridine. Le mélange est ensuite directement ajouté sur une solution éthanolique (100 mL) de pyridylthiourée (2,27 g, $13 \cdot 10^{-3}$ mol). Un précipité jaune d'hydrobromure du thiazole apparaît au bout de 30 minutes. Après ajout d'éther éthylique pour compléter la précipitation, l'ensemble est filtré. Le solide récupéré est resolubilisé dans 40 mL d'eau chaude et 3 mL d'acide bromhydrique sont additionnés. L'alcalinisation de la solution avec du carbonate de potassium permet de séparer le thiazole libre sous forme d'un précipité blanc. Une fois filtré et recristallisé à l'éthanol, 1,34 g de poudre sont recueillis (Rdt = 37 %). **RMN 1H** (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ ppm : 9,4 (s, 1H, NH) ; 8,6 (dm, 1H, CH_{ar}), 8,4 (dm, 1H, CH_{ar}) ; 8,0 (dt, 1H, CH_{ar}), 7,7 (td, 1H, CH_{ar}) ; 7,6 (s, 1H, CH-S) ; 7,5 (tm, 1H, CH_{ar}) ; 7,2 (tm, 1H, CH_{ar}) ; 6,9 (tm, 1H, CH_{ar}) ; 6,7 (d, 1H, CH_{ar}).

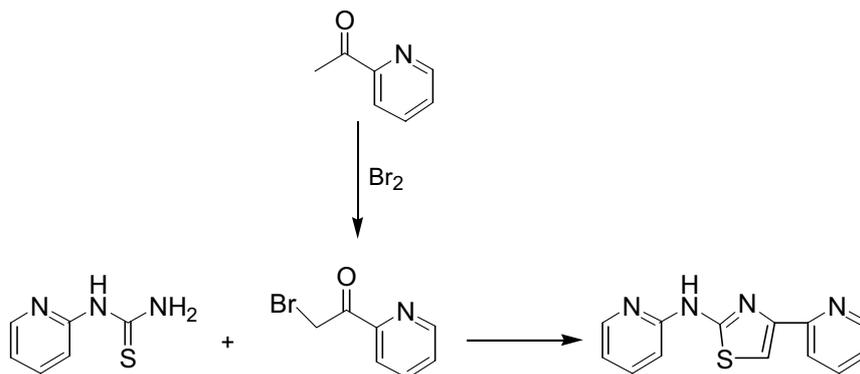


Schéma III.7 : Voie de synthèse du 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole.^[12,13]

III.2.2.2 -Synthèse et analyse thermogravimétrique des complexes

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des complexes est celui décrit par Goodwin^[10a] à partir du complexe $[FeCl_2paptH]$, par addition du sel correspondant de sodium ou de potassium. Les analyses centésimales sont rapportées en Annexe 2.

a) Synthèse du complexe $[FeCl_2paptH] \cdot nH_2O$ avec $n = 1$

Une solution de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,39 g, $1,96 \cdot 10^{-3}$ mol) dans de l'éthanol dégazé (10 mL) est ajoutée goutte à goutte au ligand paptH (0,5 g, $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol) préalablement dissous à chaud dans de l'éthanol dégazé (20 mL). 0,71 g de poudre jaune est recueilli après filtration et séchage (Rdt = 97 %). L'analyse centésimale suggère la présence de 1 molécule d'eau.

b) Synthèse du complexe $[Fe(papth)_2](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ avec $n = 1$

Le composé $[FeCl_2papth]$ (0,25 g, $0,65 \cdot 10^{-3}$ mol) est solubilisé dans 10 mL d'eau. Une solution aqueuse (5 mL) saturée en nitrate de sodium est alors additionnée. Le précipité formé est ensuite filtré et recristallisé dans l'eau. 0,17 g de poudre jaune doré est recueilli (Rdt = 63 %). L'analyse centésimale est en accord avec une formulation du type $[Fe(papth)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$.

c) Synthèse des complexes $[Fe(papth)_2Br_2 \cdot 2H_2O]$, $[Fe(papth)_2](SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ et $[Fe(papth)_2](NCSe)_2$

La procédure est identique à celle décrite précédemment pour $[Fe(papth)_2](NO_3)_2$. Les sels utilisés sont respectivement, KBr, Na_2SO_4 et KNCSe. Les rendements en $[Fe(papth)_2Br_2]$ (orange), $[Fe(papth)_2](SO_4)_2$ (marron) et $[Fe(papth)_2](NCSe)_2$ (rouge brique-orange) sont, respectivement 32 %, 90 % et 85 %.

Les analyses centésimales sont en accord avec les formulations suivantes: $[Fe(papth)_2Br_2] \cdot 2H_2O \cdot KBr$, $[Fe(papth)_2](SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ et $[Fe(papth)_2](NCSe)_2$. L'analyse thermogravimétrique réalisée avec les composés $[Fe(papth)_2Br_2] \cdot 2H_2O \cdot KBr$ (Figure III.6-a) et $[Fe(papth)_2](SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (Figure III.6-b) a confirmé la présence de molécules d'eau. La perte en masse est de 4,3% (départ de 2 molécules d'eau) et de 19,3% (départ d'approximativement 9 molécules d'eau), respectivement, pour les dérivés bromée et sulfate.

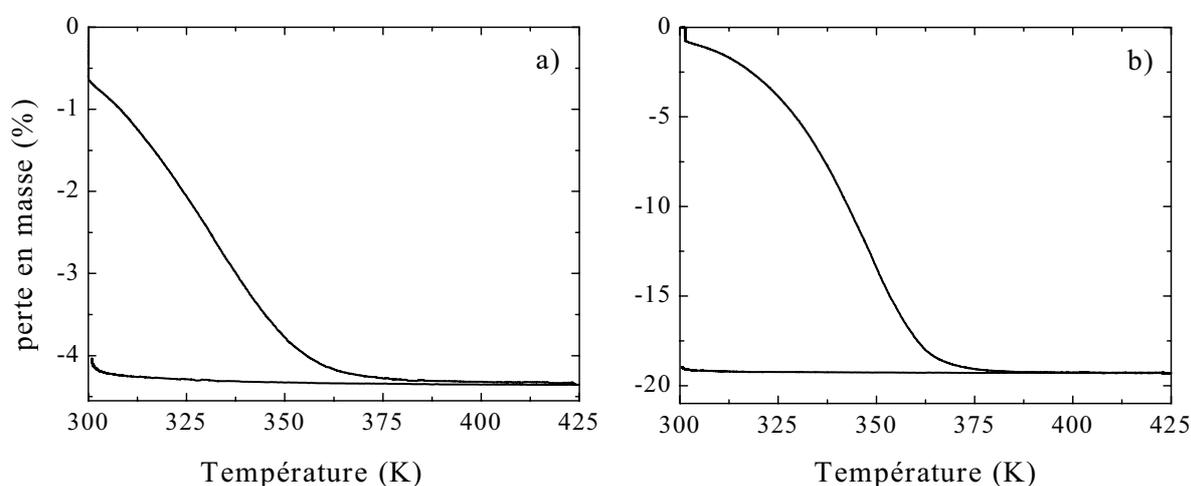


Figure III.5 : Analyses thermogravimétriques des composés a) $[Fe(papth)_2]Br_2 \cdot nH_2O$ et b) $[Fe(papth)_2](SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

III.2.2.3 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques

La Figure III.6-a rapporte le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KBr}$. A température ambiante, le composé fraîchement synthétisé ainsi que le complexe issu de l'analyse thermogravimétrique sont BS. Dans les deux cas, une TS graduelle se produit autour de $T_{1/2} \approx 390$ K. Toutefois, aucun effet photomagnétique n'a été obtenu à basse température.

La Figure III.6-b présente les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La transition de spin enregistrée au cours de la première montée en température peut être associée au processus de déshydratation décrit par ATG. (cf. Figure III.5-b). Par la suite, une TS graduelle est observée avec un $T_{1/2}$ difficile à définir. Le dérivé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NCSe})_2$, quant à lui, présente une TS graduelle totalement reproductible. Diverses expériences de photomagnétisme ont été réalisées. Seule une faible population de l'état HS photo-induit a été mise en évidence pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NCSe})_2$.

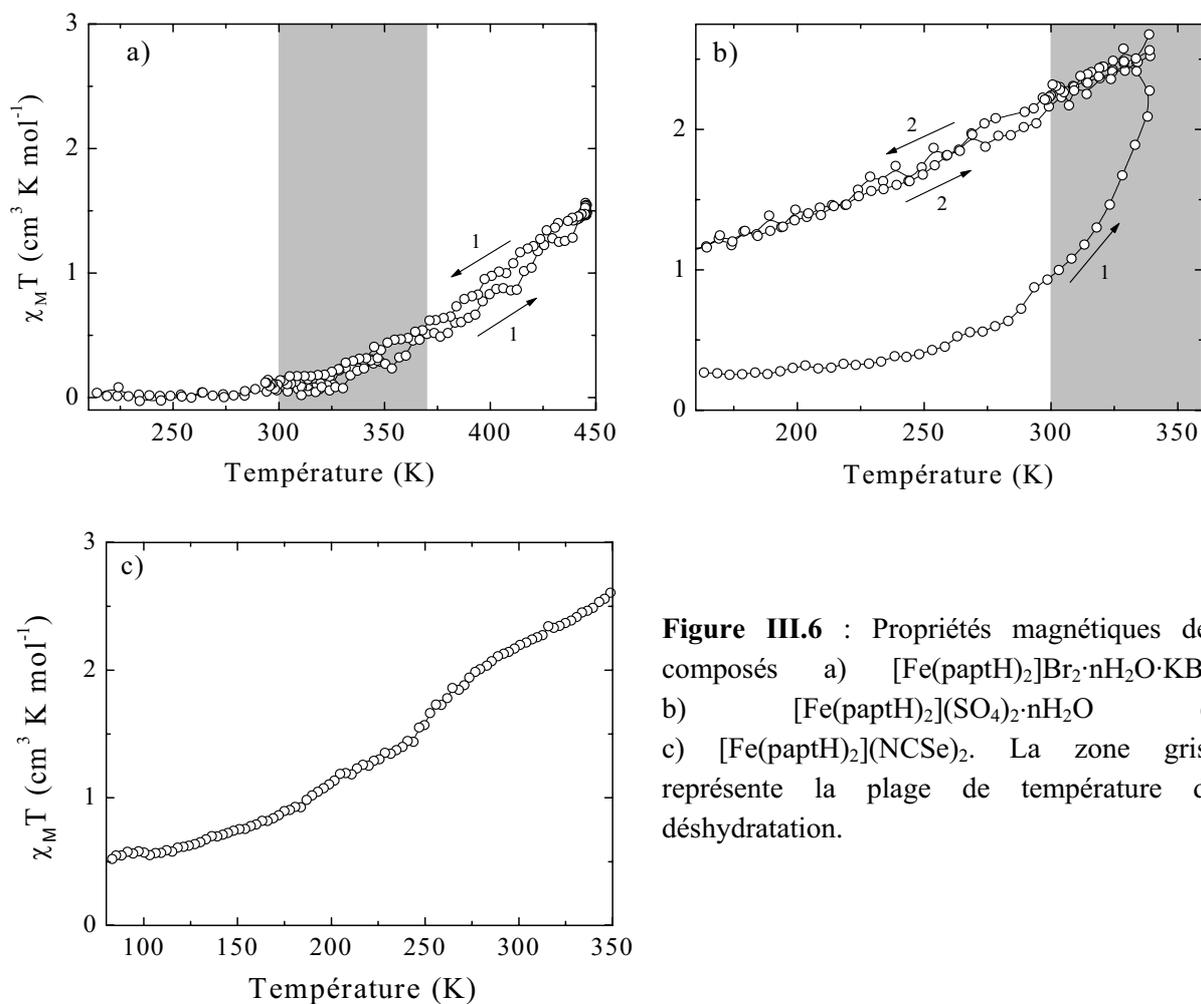


Figure III.6 : Propriétés magnétiques des composés a) $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KBr}$, b) $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et c) $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NCSe})_2$. La zone grise représente la plage de température de déshydratation.

Enfin, la Figure III.7 collecte les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce système présente une transition de spin avec une hystérésis thermique de 35 K ($T_{1/2\downarrow} = 273$ K et $T_{1/2\uparrow} = 308$ K). Cette hystérésis, au regard des travaux décrits par König and Goodwin, est toutefois légèrement déplacée vers les hautes températures (hystérésis centrée à 263 K avec un $\Delta T = 34$ K). Les auteurs avaient noté une évolution des propriétés magnétiques (position, largeur de l'hystérésis) selon la nature des échantillons. Un tel comportement est très certainement lié à la présence d'une molécule d'eau (cf. l'analyse centésimale, Annexe 2). La Figure III.7 présente les propriétés photomagnétiques de ce complexe. La population de l'état HS photo-induit est d'environ 30 % et le T(LIESST) estimé à 67 K.

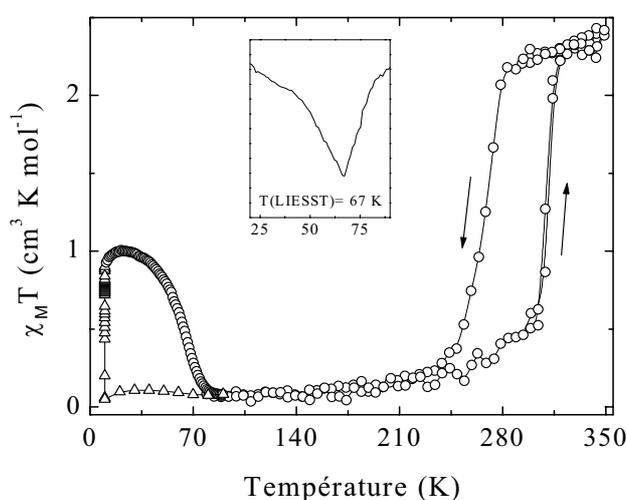


Figure III.7 : Transition de spin thermique et mesure du T(LIESST) du composé $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.2.3 - Famille du 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyrazine et 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine

Ce paragraphe est consacré à la présentation de résultats récemment acquis au sein du laboratoire par Victoria Money dans le cadre d'une collaboration avec les groupes de Howard et Halcrow. Les complexes $[\text{Fe}(\text{bpp1})_2](\text{BF}_4)_2$,^[5] $[\text{Fe}(\text{bpp2})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp2})_2](\text{ClO}_4)_2$ ont fait l'objet de cette étude. Les trois dérivés présentent des transitions de spin thermiques extrêmement abruptes, dont les données sont répertoriées en Annexe 3. A titre d'exemple, la Figure III.8 rapporte les propriétés magnétiques du $[\text{Fe}(\text{bpp2})_2](\text{BF}_4)_2$. Les températures $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ correspondantes à ce dérivé sont, respectivement, de 218 K et 221 K. La Figure III.8-b présente le suivi de la réflectivité en fonction de la température. Le changement de couleur entre l'état BS et HS est suffisant pour permettre un parfait suivi de la transition de spin.

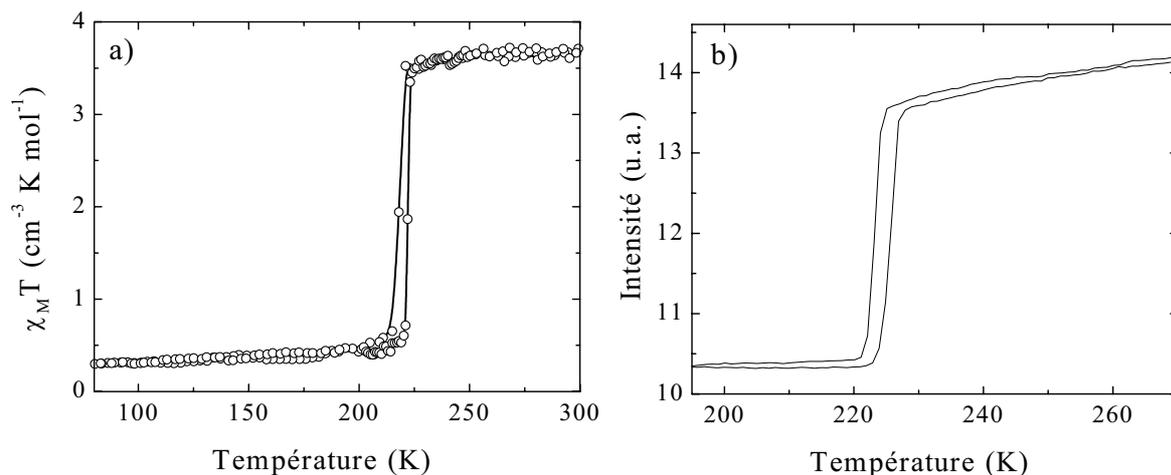


Figure III.8 : Composé $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{BF}_4)_2$: a) propriétés magnétiques et b) réflectivité optique.

Les propriétés photomagnétiques obtenues par Victoria Money pour le $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{BF}_4)_2$ sont présentées sur la Figure III.9. Le caractère abrupt de la courbe de $T(\text{LIESST})$ est extrêmement bien marqué. Les $T(\text{LIESST})$ de l'ensemble de composés sont collectés en Annexe 3.

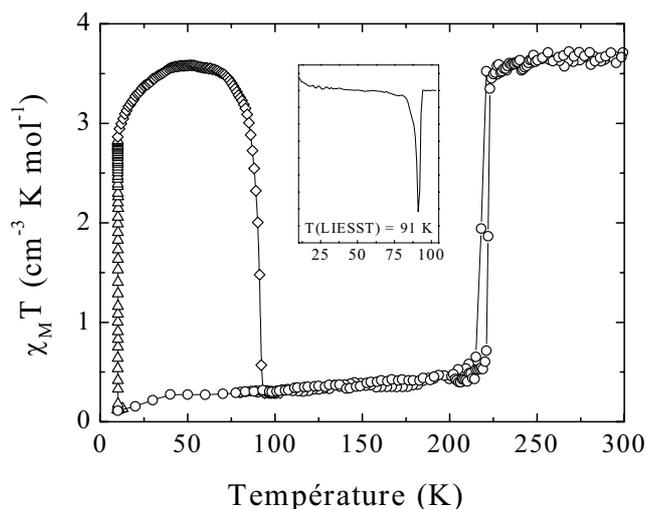


Figure III.9 : Transition de spin thermique et mesure du $T(\text{LIESST})$ du composé $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{BF}_4)_2$.

III.2.4 - Discussion

Dans cette partie, nous venons de présenter la synthèse de divers ligands tridentes et l'élaboration d'un certain nombre de complexes. Nous avons également rapporté quelques mesures préliminaires de $T(\text{LIESST})$. La Figure III.10 compare ces données à celles préalablement décrites dans la Partie II. Il est intéressant de constater que les nouveaux composés $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$ (46), $[\text{Fe}(\text{bpp}1)_2](\text{BF}_4)_2$ (47), $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{BF}_4)_2$ (48) et $[\text{Fe}(\text{bpp}2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (49), s'alignent parfaitement sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. Ce résultat semble confirmer que la nature du ligand impliqué dans la sphère de coordination affecte directement

la valeur finale de T_0 . Ainsi, il se pourrait qu'un jour la simple lecture d'un graphe, tel que celui de la Figure III.10, permette d'anticiper la valeur finale du T(LIESST) à partir de $T_{1/2}$.

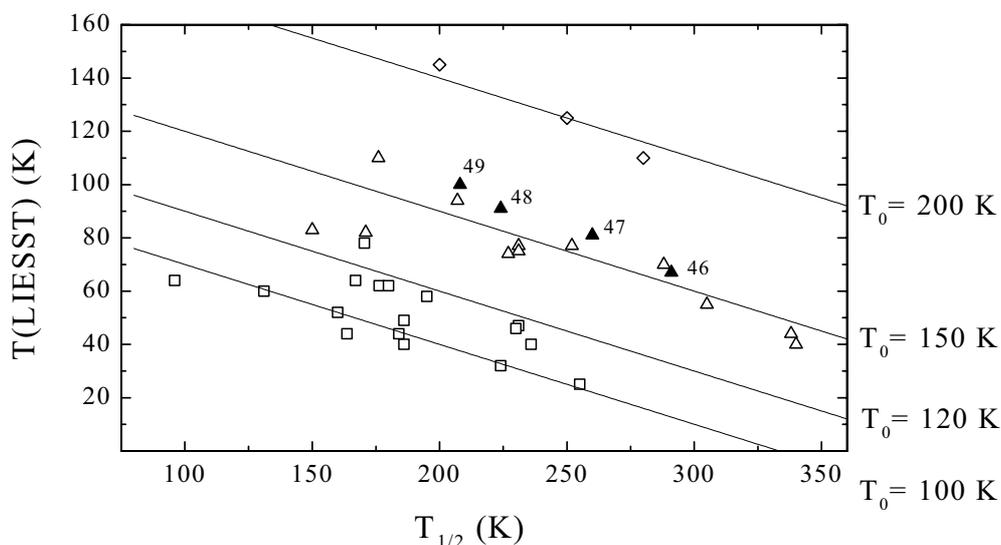


Figure III.10 : Représentation T(LIESST) vs $T_{1/2}$ en incluant les complexes $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$ (46), $[\text{Fe}(\text{bpp1})_2](\text{BF}_4)_2$ (47), $[\text{Fe}(\text{bpp2})_2](\text{BF}_4)_2$ (48) et $[\text{Fe}(\text{bpp2})_2](\text{ClO}_4)_2$ (49).

Cette démarche semble être confirmée également par les résultats récents obtenus par Sato sur des complexes de Fe(III).^[14] Sur la base de la variation $\Delta\bar{r}$ entre l'état BS et HS, il avait été prédit des processus de relaxation particulièrement rapides pour les systèmes du Fe(III).^[15] Toutefois, Sato a démontré l'existence d'un processus photo-induit avec un T(LIESST) mesurable. Les complexes impliqués sont les $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$ (50) et $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (51) (pap dérivé du Hpap = 2-hydroxyphényl-(N-2'pyridyl méthylène), Figure III.11-a). Ils présentent une TS thermique, respectivement, à $T_{1/2} = 288$ K et $T_{1/2\downarrow} = 165$ K, $T_{1/2\uparrow} = 180$ K. La Figure III.11-b illustre les propriétés magnétiques et photomagnétiques correspondants au complexe $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$ (50).

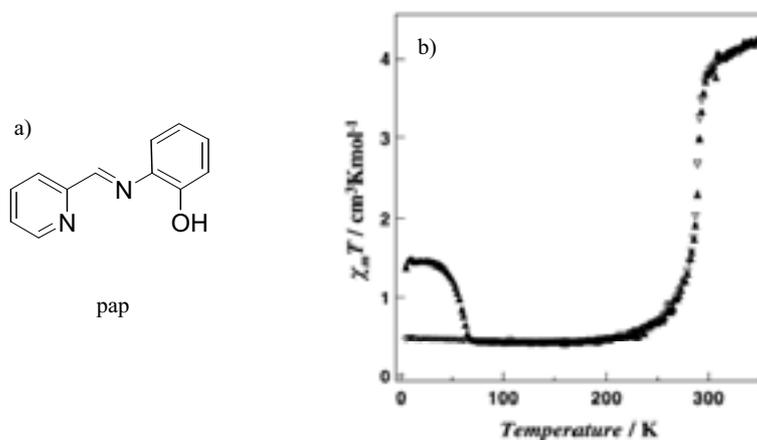


Figure III.11 : a) Schéma du ligand Hpap et b) propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$ (50) obtenues par Sato.^[14]

Les divers T(LIESST) mesurés sont collectés en Annexe 3 et la Figure III.12 présente la comparaison avec les complexes du Fe(II). Il est troublant de constater que les complexes $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ s'alignent parfaitement sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. Comme si la denticité du ligand permettait, là encore, de comprendre les propriétés photomagnétiques des complexes du Fe(III). Rappelons, en effet, que le ligand papa est tridentate tout comme le bpp et ses analogues. Toutefois, une telle conclusion est en opposition avec l'argumentation développée par Sato.^[14] Selon cet auteur les propriétés originales de ces trois complexes du Fe(III) sont uniquement liées à la notion de coopérativité. De plus amples expériences devront, à terme, confirmer ou infirmer l'une de ces approches.

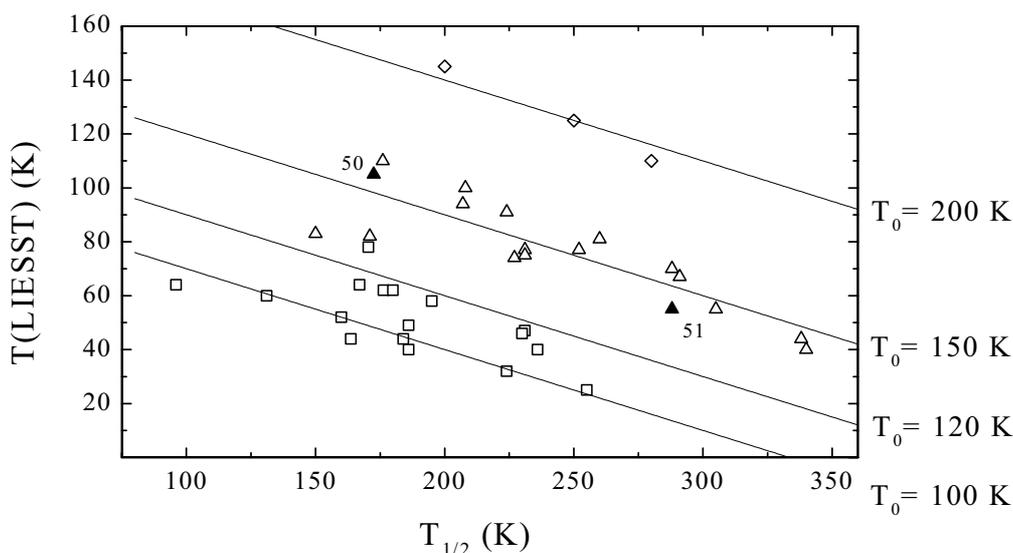


Figure III.12 : Représentation T(LIESST) vs T_{1/2} incluant les complexes du Fe(III) $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$ (50) et $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (51).

III.3 - Complexes du Fe (II) et ligands macrocycles

III.3.1 - Introduction

Cette section est consacrée à l'étude de complexes contenant un ligand de denticité supérieure à trois. D'une part, ce choix est motivé par l'augmentation du paramètre T_0 avec le degré de coordination du ligand, comme cela a été illustré dans les parties précédentes. D'autre part, Nelson et König^[7] ont rapporté des propriétés originales pour un composé du type $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (cf. Schéma II.8) avec L un ligand macrocycle contenant trois azotes et deux oxygènes. Ces auteurs ont constaté que l'état HS obtenu par effet de trempage était stable jusqu'aux alentours de 130 K.^[7] Par la suite, Sato et al. ont rapporté une valeur de T(LIESST) autour de 130 K.^[8]

Les différents ligands L^1 , L^2 et L^3 étudiés dans ce chapitre sont présentés sur le Schéma III.8. Les complexes sont obtenus directement par effet template en partant de la 2,6-diacétylpyridine et la diamine primaire, en présence de sel métallique. Les analyses centésimales sont répertoriées en Annexe 2.

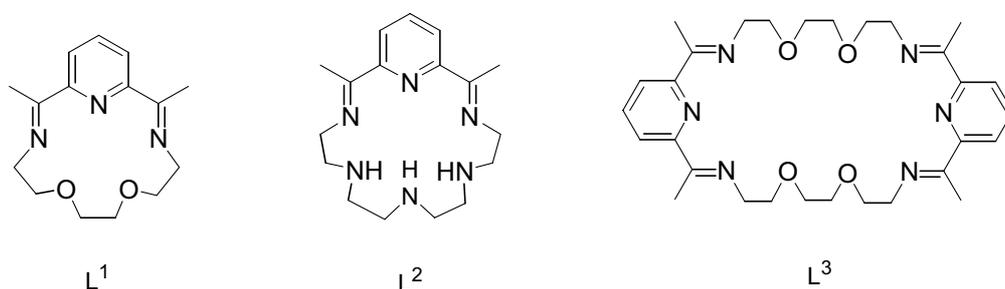


Schéma III.8 : Représentation schématique des ligands L^1 , L^2 et L^3 .

III.3.2 - Synthèse et caractérisation physico-chimique

III.3.2.1 - Macrocycle L^1

a) Synthèse du complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1$

La synthèse du complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée selon la procédure décrite par Nelson.^[7] Le chlorure de fer (1,22 g, $6\cdot 10^{-3}$ mol) et la 2,6-diacétylpyridine (1,0 g, $6\cdot 10^{-3}$ mol) sont solubilisés dans un mélange méthanol/eau (60 mL/20 mL) préalablement dégazé, en présence de 0,66 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. La 2,2'-(éthylènedioxi)bis(éthylamine) (0,92 mL, $6\cdot 10^{-3}$ mol) est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après un reflux de 16 h, le milieu réactionnel est filtré sous azote puis ajouté à une solution aqueuse dégazée (30 mL) contenant du NaCN (6,6 g, $144\cdot 10^{-3}$ mol) et du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0,3 g). L'ensemble est agité 12 h à température ambiante. Le

solide formé est filtré et lavé avec de l'eau et du méthanol. Après séchage sous vide, on recueille 0,75 g de poudre cristalline bleu-noir (Rdt = 33 %). L'analyse centésimale (Annexe 2) est en bon accord avec la formule proposée.

b) Comportement magnétique et photomagnétique

La Figure III.13 montre le comportement magnétique du composé $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. A température ambiante le produit $\chi_M T$ est égal à $2,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figure III.13-a), valeur maintenue jusqu'à transition vers l'état BS à $T_{1/2\downarrow} = 149 \text{ K}$. En mode chauffage une TS est détectée à $T_{1/2\uparrow} = 141 \text{ K}$ suivi d'une deuxième TS à 218 K . Il est toutefois intéressant de noter une diminution du signal magnétique entre 170 et 200 K . Au cours des cycles suivants, une variation progressive du comportement est observée. L'hystérésis centrée à 145 K tend à disparaître et le résidu HS enregistré à basse température augmente progressivement (Figure III.13-b). Après 5 cycles, seule la TS thermique centrée à $T_{1/2\downarrow} = 146 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 216 \text{ K}$ avec une hystérésis de 70 K est enregistrée (Figure III.13-c). Le comportement original du premier cycle peut être retrouvé si le système est laissé à température ambiante pendant 24 h .

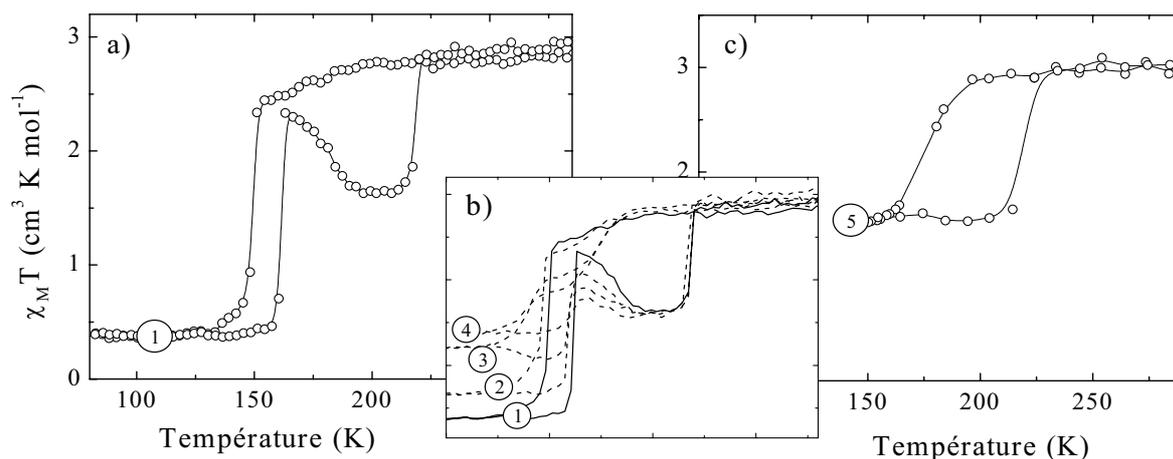


Figure III.13 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ au cours a) du premier cycle, b) des 4 cycles successifs et c) du cinquième cycle.

Le comportement de ce composé dépend donc fortement de son histoire. Nelson,^[7] en réalité, avait décrit deux comportements distincts avec deux échantillons provenant de synthèses différentes. Il avait également mis en évidence la présence de cinétiques très lentes durant la TS thermique et avait montré que le comportement magnétique était dépendant de la vitesse de refroidissement. Sato, quant à lui, décrit un comportement différent entre le premier et le second cycle thermique (Figure III.14-a).^[8] Il rapporte également la structure du complexe à température ambiante (Figure III.14-b). L'environnement du Fe(II) est une bipyramide pentagonale avec les groupements CN en positions apicales et le cycle L^1 pentacoordiné au fer. Il a été proposé qu'à basse température le degré de coordination du ligand change, une position oxo reste libre et l'environnement du fer devient octaédrique.

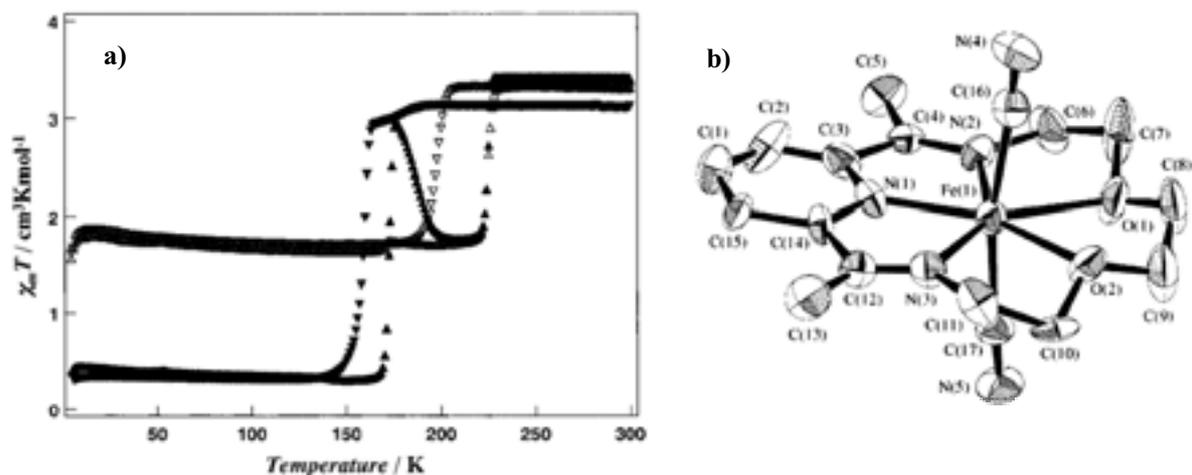


Figure III.14 : a) Transition de spin thermique observée par Sato pour le complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours du premier et deuxième cycle thermique^[8] ; b) Structure du complexe à température ambiante.^[8]

Les propriétés photomagnétiques du composé $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été enregistrées en irradiant l'échantillon à 647 nm. Le T(LIESST) mesuré est de 130 K (Figure III.15-a). Notons que la population de l'état métastable atteinte en irradiant à 10 K est d'environ 50 %. Ce résultat est différent de celui décrit par Sato (Figure III.15-b).^[8] Cet auteur avait, en fait, réalisé l'effet photomagnétique sur la phase présentant uniquement l'hystérésis autour de 170-220 K (Figure III.15-b).

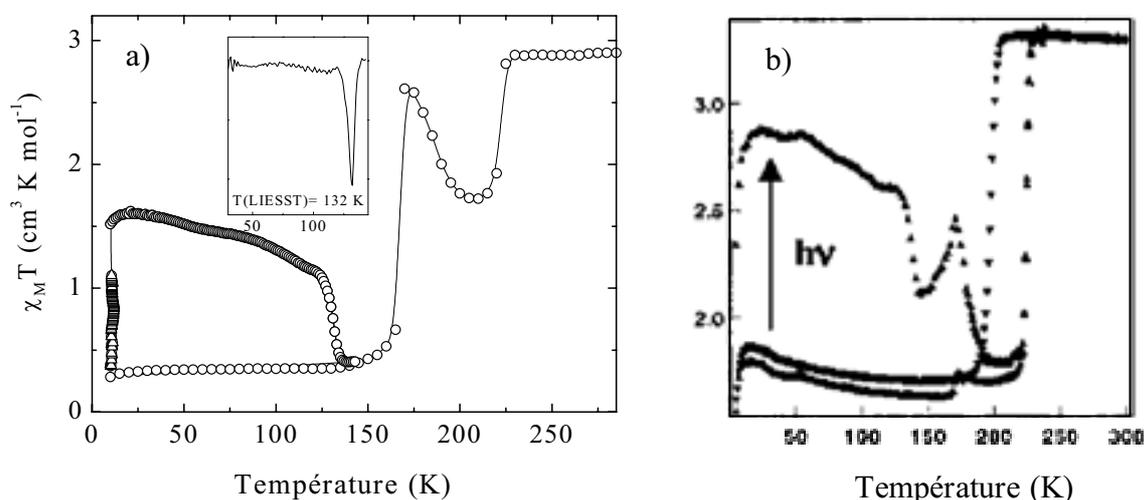


Figure III.15 : a) Expérience T(LIESST) pour le composé $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) Expérience de LIESST rapportée par Sato.^[8]

La Figure III.16 présente l'expérience de refroidissement rapide à 5 K. L'état métastable HS est piégé à 100 % à basse température. La valeur limite de stockage, notée T(TIESST) pour Thermal-Induced Excited Spin State Trapping, est de 135 K. Cette valeur est très proche

du T(LIESST). Une expérience de trempe a également été réalisée sur un échantillon préalablement cyclé 5 fois (hystérésis thermique 170-220 K). Le comportement obtenu et le T(TIESST) mesuré sont restés similaires à l'expérience décrite sur la Figure III.16.

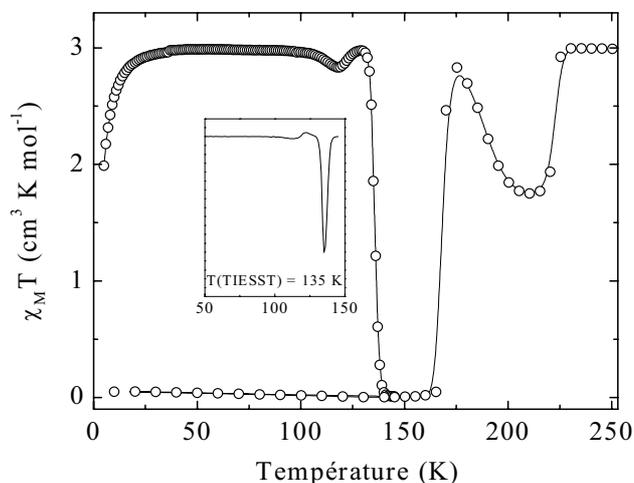


Figure III.16 : Expérience de refroidissement rapide et mesure du T(TIESST) pour le composé $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III.3.2.2 - Macrocycle L²

L'élaboration du complexe consiste dans un premier temps à mélanger la 2,6-diacétylpyridine (1,0 g, $6\cdot 10^{-3}$ mol), le $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,2 g, $6\cdot 10^{-3}$ mol) et le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0,6 g, $3\cdot 10^{-3}$ mol) dans 40 mL d'eau dégazée. L'ensemble est ensuite agité à 40°C pendant 15 minutes puis la tétraéthylèpentamine (1,1 mL, $6\cdot 10^{-3}$ mol) est ajoutée goutte à goutte. Après 24 h d'agitation à 50°C, la solution est filtrée sur une solution aqueuse de NaI. Le précipité apparu est filtré et 1,2 g de poudre verte sont collectés (Rdt = 33 %). Une deuxième fraction sous forme de poudre noire est récupérée dans le filtrat au bout de 4 jours (0,82 g, Rdt=23%). Seule cette deuxième fraction a été caractérisée et les analyses centésimales sont conformes à une formulation du type $[\text{FeL}^2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La Figure III.17 présente les propriétés magnétiques de ce complexe. Quelle que soit la température ce système reste HS. Les analogues ClO_4 et BPh_4 , synthétisés de façon similaire, sont, quant à eux, BS à température ambiante.^[16]

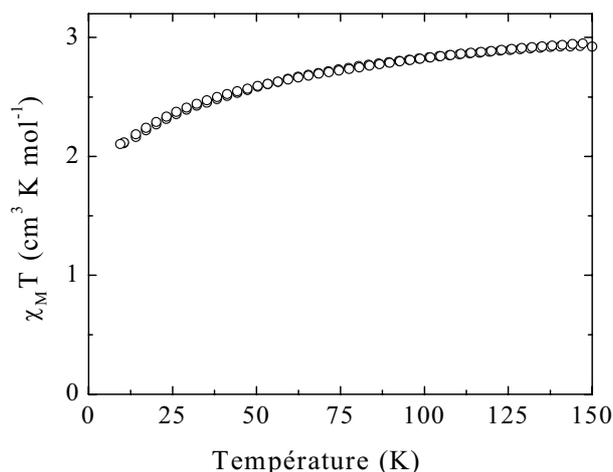


Figure III.17 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{FeL}^2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.3.2.3 - Macrocycle L^3

La synthèse des complexes du Fe(II) contenant le ligand L^3 est réalisée par transmétallation^[16] à partir du complexe dinucléaire de Pb décrit par Nelson^[17,18] (Figure III.18-a). Le Pb joue le rôle de template et permet l'obtention du macrocycle L^3 .

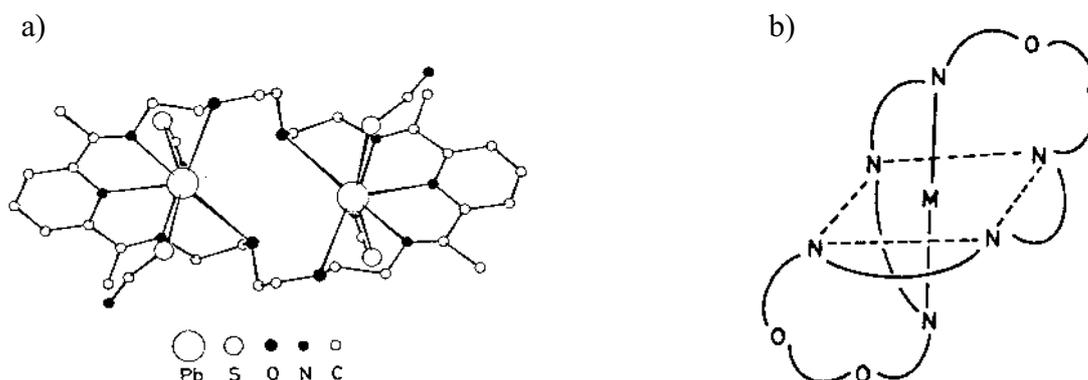


Figure III.18 : a) Structure du composé dinucléaire $[(\text{Pb}_2\text{L}^3)(\text{NCS})_4]^{17}$ et du complexe mononucléaire $[\text{FeL}^3]^{2+}$.^[16]

a) Synthèse du complexe $[(\text{Pb}_2\text{L}^3)(\text{NCS})_4]$

Sous atmosphère d'azote, la diacétylpyridine (0,83 g, $5 \cdot 10^{-3}$ mol) et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (0,75 mL, $5 \cdot 10^{-3}$ mol) sont dissoutes dans du méthanol récemment distillé (150 mL). Après chauffage à 40°C , le sel de plomb $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ (1,85 g, $5,7 \cdot 10^{-3}$ mol) est ajouté. La solution, devenue jaune, est maintenue à 40°C sous agitation pendant 45 minutes. L'excès de sel de Pb est éliminé par filtration. Après concentration des solvants, le précipité formé est filtré, lavé et séché à l'air. 1,13 g de poudre jaune sont récupérés (Rdt = 38 %). L'analyse centésimale confirme la formulation du dérivé cible.

b) Synthèse et caractérisation structurale du complexe $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2$

Une solution du $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,48 g, $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol) dans du méthanol récemment distillé (50 mL) est ajoutée à une solution de $[(\text{Pb}_2\text{L}^3)(\text{NCS})_4]$ (1,05 g, $0,88 \cdot 10^{-3}$ mol) dans du méthanol (200 mL). Après 30 minutes de reflux, le milieu réactionnel initialement jaune devient violet. Le mélange est ensuite maintenu au reflux pendant 2 heures puis laissé à température ambiante pendant 2 jours. Les monocristaux de couleur violette formés sont ensuite recueillis. La concentration du filtrat conduit à une poudre violette (0,48 g, Rdt = 69 %).

Parmi l'ensemble des complexes $[\text{FeL}^3]\text{X}_2 \cdot \text{solv}$ synthétisés, seul les monocristaux du composé $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus. Ce complexe cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace Pbca) avec les paramètres de réseau suivants : $a = 35,8964(6)$ Å, $b = 18,1865(2)$ Å, $c = 11,19370(10)$ Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Il s'avère donc isostructural du $[\text{FeL}^3](\text{ClO}_4)_2$.^[19] La Figure III.19 rapporte le schéma de l'unité cationique de la molécule. L'atome de Fe est coordonné avec les 6 azotes du macrocycle. Le Tableau III.1 rassemble quelques longueurs et angles de liaison. La distance moyenne Fe-N est de 1,947 Å, valeur typique des complexes BS.^[20]

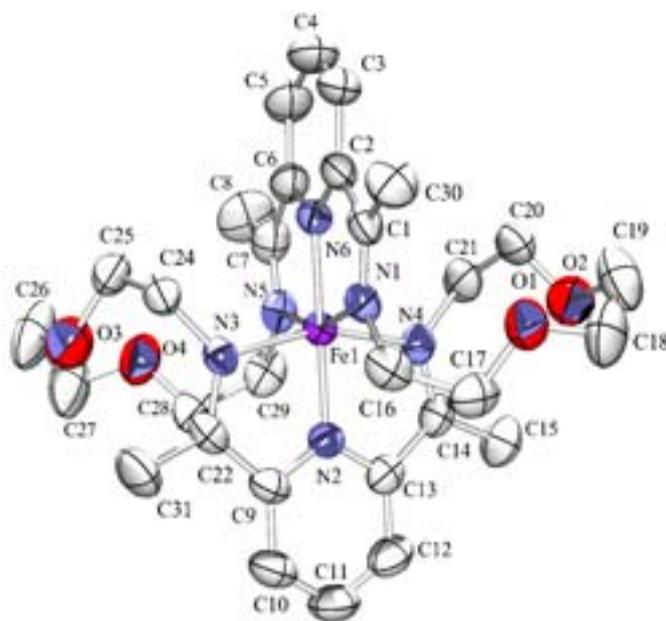


Figure III.19 : Vue ORTEP de la partie cationique du complexe $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau III.1 : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) de liaison pour le composé $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fe(1)-N(2)	1.864(2)	N(2)-Fe(1)-N(6)	179.59(10)	N(5)-Fe(1)-N(1)	159.56(10)
Fe(1)-N(6)	1.864(2)	N(2)-Fe(1)-N(5)	100.35(10)	N(3)-Fe(1)-N(1)	86.54(9)
Fe(1)-N(5)	1.983(2)	N(6)-Fe(1)-N(5)	79.91(10)	N(2)-Fe(1)-N(4)	79.61(10)
Fe(1)-N(3)	1.987(2)	N(2)-Fe(1)-N(3)	79.77(10)	N(6)-Fe(1)-N(4)	100.09(10)
Fe(1)-N(1)	1.990(2)	N(6)-Fe(1)-N(3)	100.52(10)	N(5)-Fe(1)-N(4)	86.46(10)
Fe(1)-N(4)	1.996(2)	N(5)-Fe(1)-N(3)	97.32(9)	N(3)-Fe(1)-N(4)	159.39(10)
		N(2)-Fe(1)-N(1)	100.09(9)	N(1)-Fe(1)-N(4)	96.99(9)
		N(6)-Fe(1)-N(1)	79.65(10)		

c) Synthèse du complexe $[\text{FeL}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 1,5\text{Pb}(\text{NCS})_2$

Une solution méthanolique (70 mL) contenant du KPF_6 (1,5 g) et du $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g, $2,7 \cdot 10^{-3}$ mol) est préparée. Après élimination par filtration du K_2SO_4 , le $\text{Fe}(\text{PF}_6)_2$ est lentement additionné (2,5 h) à la solution de complexe $[(\text{Pb}_2\text{L}^4)(\text{NCS})_4]$ (0,65 g, $0,54 \cdot 10^{-3}$ mol), préalablement dissous à chaud dans du méthanol (100 mL). Le précipité noir formé est filtré et séché à l'air. 0,52 g de poudre est récupéré (Rdt = 95 %). L'analyse centésimale suggère une formulation du type $[\text{FeL}^3](\text{PF}_6)_2 \cdot 1,5\text{Pb}(\text{NCS})_2$. La présence de résidu de sel de Pb est confirmée par spectroscopie infrarouge ($\nu_{\text{CN}}=2057 \text{ cm}^{-1}$).

d) Synthèse des complexes $[\text{FeL}^3](\text{SO}_4)_2$ et $[\text{FeL}^3]\text{Cl}_2$

Une solution de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g, $2,7 \cdot 10^{-3}$) ou de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,54 g, $2,7 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 50 mL de méthanol est ajoutée goutte à goutte à une solution méthanolique (100 mL) de $[(\text{Pb}_2\text{L}^3)(\text{NCS})_4]$ (0,65 g, $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol) préalablement portée au reflux pendant 30 minutes. Après filtration (élimination de $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ou PbCl_2) le composé cible est obtenu par ajout d'éther éthylique. Le rendement de réaction est, respectivement, de 90% et 55%. Les spectres IR des dérivés $[\text{FeL}^3](\text{SO}_4)_2$ et $[\text{FeL}^3]\text{Cl}_2$ suggèrent un résidu non négligeable de sel de plomb, par la suite également confirmé par analyse centésimale.

e) Propriétés magnétiques et photomagnétiques

L'étude du dérivé $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2$ a montré que ce système est BS sur tout l'intervalle de température (Figure III.20-a). Aucun effet LIESST n'a pas pu être enregistré à 10 K. En ce qui concerne l'analogue $[\text{FeL}^3](\text{PF}_6)_2$, un comportement similaire est trouvé (Figure II.20-b). Les dérivés $[\text{FeL}^3](\text{SO}_4)_2$ (Figures III.20-c) et $[\text{FeL}^3]\text{Cl}_2$ (Figures II.20-d) sont, quant à eux, HS dans toute la gamme de température étudiée.

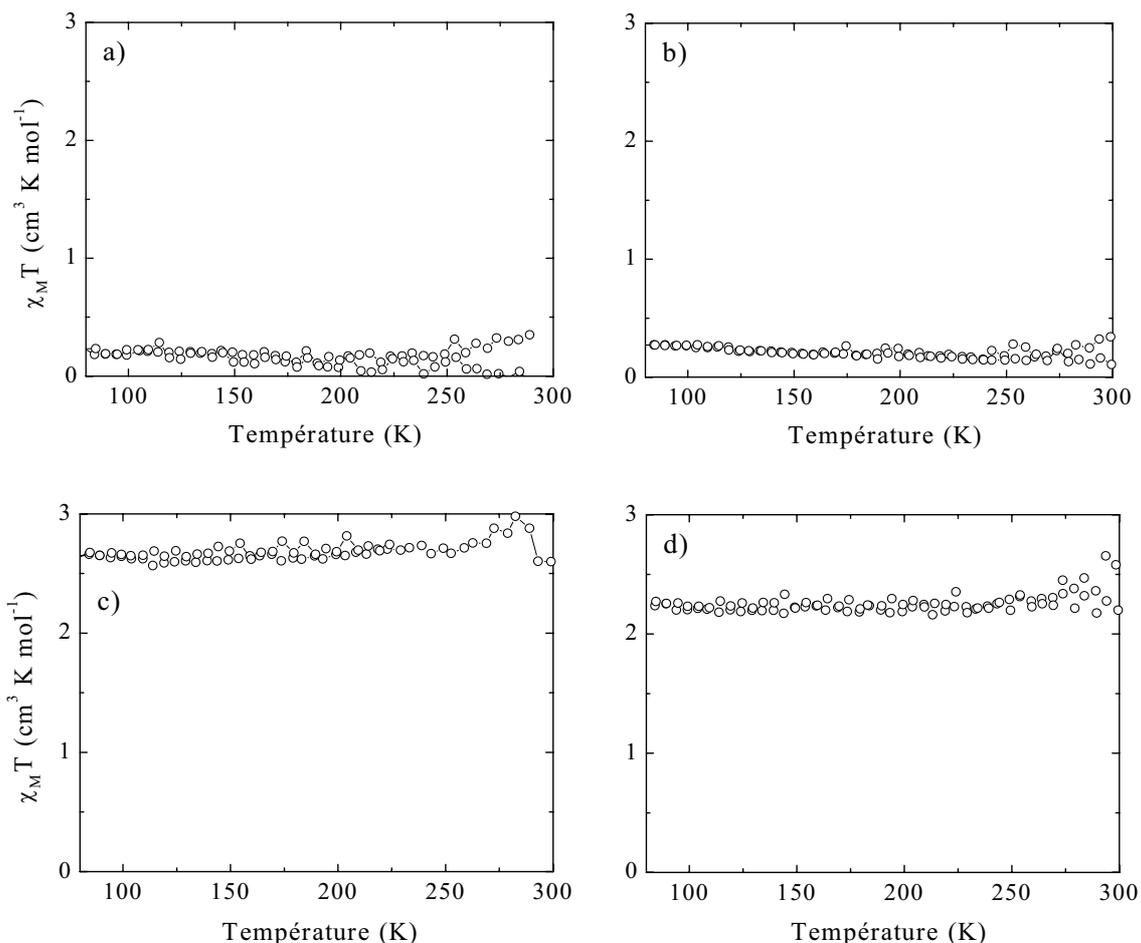


Figure III.20 : Propriétés magnétiques des composés a) $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2$, b) $[\text{FeL}^3](\text{PF}_6)_2$, c) $[\text{FeL}^3](\text{SO}_4)_2$ et d) $[\text{FeL}^3]\text{Cl}_2$.

III.3.3 - Remarques

Dans cette section nous venons de présenter la synthèse de plusieurs complexes de Fe(II) à base de ligands macrocycles et les premières caractérisations des propriétés magnétiques et photomagnétiques ont été décrites. Tout ceci n'est, bien entendu, qu'un premier pas vers l'élaboration de complexes contenant des ligands au degré de coordination supérieur à 3. Cependant, un nouveau composé peut être ajouté à la base de données T(LIESST) vs $T_{1/2}$. Il s'agit du complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.^[8] Le point correspondant se situe entre la droite $T_0 = 150 \text{ K}$ (complexes à base des ligands tridentés, cf. II.3.1) et la droite $T_0 = 200 \text{ K}$ (composés décrits par Hashimoto,^[21] cf. II.3.2). D'un côté, cette observation est apparemment en accord avec l'hypothèse de l'influence de la denticité du ligand sur les propriétés photomagnétiques. Le ligand L^1 est pentadente et le T(LIESST) du $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ est au-dessus des valeurs maximales obtenues pour les complexes à base de ligands tridentés (110 K), bidentés (78 K) et monodentes (60 K). D'un autre côté, l'étude de

nouveaux systèmes à base de ligands polydentes est indispensable si l'on veut vérifier cette hypothèse, en étudiant l'existence ou pas d'une nouvelle droite à $T_0 = 180$ K.

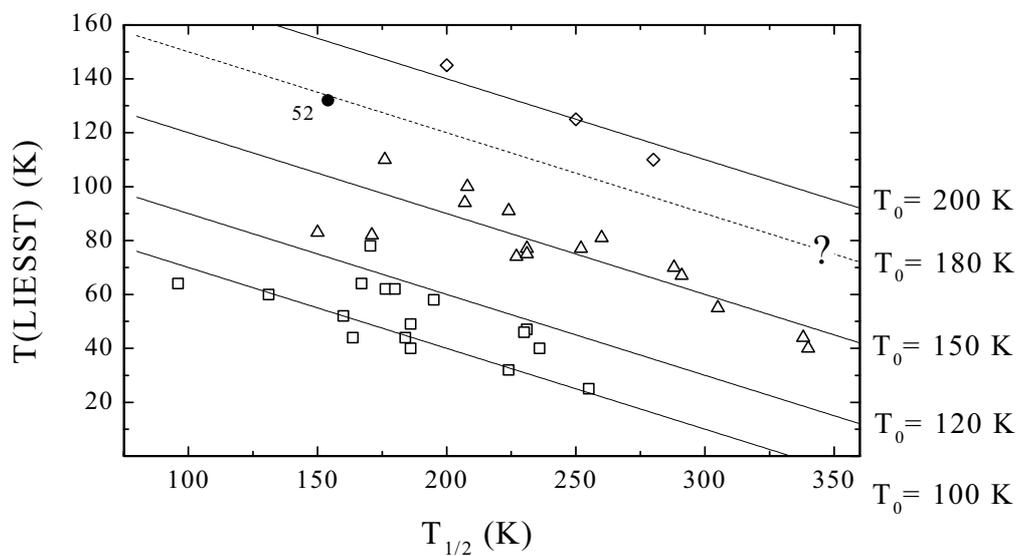


Figure III. 21 : Représentation $T(\text{LIESST})$ vs $T_{1/2}$ en incluant le complexe $[\text{FeL}^1(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (52).

III.4 - Conclusion

Au cours de cette partie nous avons abordé, dans un premier temps, l'étude de complexes du Fe(II) à base de ligands tridentés autres que le bpp, largement étudié dans la Partie II. Les études préliminaires autour de la famille du ligand bzimpy n'ont malheureusement pas généré de nouveaux points T(LIESST)- $T_{1/2}$. En ce qui concerne les ligands papthH, bpp1 et bpp2, l'étude des correspondants complexes a donné lieu à 4 nouveaux points. Ces derniers se sont parfaitement alignés sur la droite $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ avec $T_0 = 150 \text{ K}$. Ce résultat confirme, une fois de plus, l'existence d'un lien entre la denticité du ligand et la valeur finale de T_0 . Parallèlement à conclusion, il a été montré que les T(LIESST) des complexes du Fe(III) décrits par Sato (contenant un ligand tridenté) s'alignaient également sur la droite $T_0 = 150 \text{ K}$. L'origine des propriétés photomagnétiques des complexes du Fe(III) s'en trouverait peut-être ainsi expliquée.

Dans un second temps, nous avons rapporté la synthèse de divers complexes à base de ligands pentadentes (L^1) et hexadentes (L^2, L^3). Nous n'avons malheureusement pas trouvé de nouveaux systèmes à TS thermique. Le complexe $[\text{Fe}L^1(\text{CN})_2]$, déjà décrit dans la littérature,^[8] a été de nouveau caractérisé et le T(LIESST) mesuré est de 130 K. Cette valeur représente le plus haut T(LIESST) mesuré jusqu'à ce jour pour un complexe à transition de spin. Il est intéressant de préciser que le ligand est pentadente, ce qui souligne de nouveau l'importance de la sphère de coordination interne. Notre démarche actuelle consiste à rechercher de nouveaux systèmes à TS présentant un effet LIESST et contenant un ligand de denticité supérieure à 3. A terme, il devrait être possible de vérifier l'existence de la droite $T_0 = 180 \text{ K}$.

III.5 - Bibliographie

- 1 M. Enamullah, F. Renz, U. El-Ayaan, G. Wiesinger, W. Linert, *Vibr. Spectr.* 14 (1997) 95.
- 2 a) R. Boca, P. Baran, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta*, 260 (1997) 129 ; b) R. Boca, P. Baran, M. Boca, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, W. Linert, B. Papánková, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta*, 278 (1998) 190 ; c) R. Boca, M. Boca, L. Dlhán, K. Falk, H. Fuess, W. Hasse, R. Jarošciak, B. Papánková, F. Renz, M. Vrbová, R. Werner, *Inorg. Chem.* 40 (2000) 3025.
- 3 A.W. Addison, S. Burman, C.G. Wahlgren, O.A. Rajan, T.M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1987) 2621.
- 4 G. Ritter, E. König, W. Irlner, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 224.
- 5 a) J.M. Holland, J.A. McAllister, Z. Lu, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, M.A. Halcrow, *Chem. Comm.* (2001) 577 ; b) J.M. Holland, J.A. McAllister, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, A.J. Bridgeman, M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 548.
- 6 V. Money, Y. Radosavljevic Evans, M.A. Halcrow, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, *Chem. Comm.* (2003) 158.
- 7 Nelson, P.D.A. McIlroy, C.S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 991.
- 8 S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3240.
- 9 S. Rüttimann, C. M. Moreau, A.F. Williams, *Polyhedron*, 11 (1992) 635.
- 10 a) R.N. Sylva, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 479 ; b) H.A. Goodwin, D.W. Mather, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 715 ; c) E. König, G. Ritter, H.A. Goodwin, *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 100.
- 11 S.C. Black, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 2101.
- 12 G.R. Clemo, W.McG. Morgan, R. Raper, *J. Chem. Soc.* (199) 965.
- 13 H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1367.
- 14 G. Juhász, S. Hayami, O. Sato, Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 164.
- 15 S. Schenker, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5497 ; b) J.J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 906.
- 16 S.M. Nelson, M. McCann, C. Stevenson, M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 1477.
- 17 M.G.B. Drew, A. Rodgers, M. McCann, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1978) 415.
- 18 D.H. Cook, D.E. Fenton, M.G.B. Drew, A. Rodgers, M. McCann, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 414.
- 19 M.G.B. Drew, M.McCann, S.M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta*, 41 (1980) 213.

20 a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024; b) E. König, *Structure and Bonding*, 76 (1991) 51 c) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, *Topics in current chemistry*, soumis (2002).

21 N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 678.

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé au cours de cette thèse avait comme objectif l'enrichissement d'une base de données $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$. A terme, nous espérons que cette démarche permette de guider le chimiste vers la synthèse de systèmes à TS adressables optiquement à haute température.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à une brève présentation du domaine. Le phénomène de la transition de spin thermique a été introduit et le concept de coopérativité décrit. La transition de spin par effet optique, et plus concrètement par effet LIESST, a été ensuite développée. Les différents processus de relaxation de l'état HS métastable ont été traités en profondeur. Nous avons également abordé l'ensemble des travaux décrivant la notion de température critique de l'effet LIESST. Cette démarche de mesurer une valeur $T(\text{LIESST})$ a constitué le point de départ de notre étude.

Dans la deuxième partie, nous avons rapporté l'étude de la famille des complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$. La détermination des propriétés magnétiques et photomagnétiques nous a permis d'enrichir la base de données $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$ déjà existante et une troisième droite d'équation identique aux précédentes, $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$, a été obtenue. Cette constatation a permis de valider la notion de $T(\text{LIESST})$ comme élément simple de comparaison. Par ailleurs, ce résultat a définitivement confirmé la validité des lignes préalablement décrites. La valeur T_0 correspondant à la famille du bpp est cette fois de 150 K.

Nous avons par la suite tenté d'analyser l'influence de différents facteurs sur la valeur $T(\text{LIESST})$ et sur le paramètre T_0 . La modification de la contribution électronique du ligand semble ne pas affecter le paramètre T_0 . En ce qui concerne la variation de la distance moyenne Fe-N lors de la TS, sa contribution semble également négligeable car aucun lien avec $T(\text{LIESST})$ et T_0 n'a pu être établi. La conclusion est identique lorsque l'on raisonne sur une élongation privilégiée (composés à base du phosphore). L'influence exercée par la coopérativité est, quant à elle, plus controversée. La variété des comportements magnétiques observés dans la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2\cdot\text{solv}$ indique clairement une absence de relation directe entre la coopérativité du système et la valeur $T(\text{LIESST})$ ou T_0 . Cependant, l'existence d'une relation entre le $T(\text{LIESST})$ et le facteur de coopérativité C décrit pour la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ impose la plus grande prudence. Enfin, il a été constaté une augmentation constante du $T(\text{LIESST})$ avec le degré de denticité des ligands impliqués dans la sphère de coordination, c'est-à-dire, des ligands monodentes ($[\text{FeL}_6]\text{X}_2$), bidentes ($[\text{FeL}_2\text{X}_2]$) ou tridentes ($[\text{FeL}_2]\text{X}_2$). La nature de la sphère de coordination interne semblait ainsi primordiale pour accroître la valeur finale T_0 . Cette idée a constitué le point de départ de la troisième partie.

La Partie 3 a tout d'abord commencé par l'élaboration et l'étude de nouveaux complexes à base de ligands tridentés. La position des nouveaux points $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$ autour de la droite $T_0 = 150 \text{ K}$ nous a permis de confirmer l'importance de la nature du ligand impliqué. Nos recherches se sont alors logiquement centrées sur des ligands à denticité supérieure à 3. A cet égard, le cas du complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$, extrait de la littérature, a été réexaminé. Ce complexe, à base d'un ligand pentadente, présente le plus haut $T(\text{LIESST})$ mesuré à ce jour. Le point $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$, qui se situe au-dessus de la droite $T_0 = 150 \text{ K}$, confirme l'accroissement du paramètre T_0 avec la denticité du ligand. Enfin, les résultats référencés concernant les analogues du bleu de Prusse^[1] peuvent être également replacés dans ce contexte. Le réseau tridimensionnel peut être, en première approximation, regardé comme un ligand hexadente. Dans ce cas, T_0 se déplace de 100 à 200 K lorsque la denticité du ligand augmente (Figure III.22), ce qui ouvre de nombreuses perspectives de travail et peut-être même un jour, d'applications.

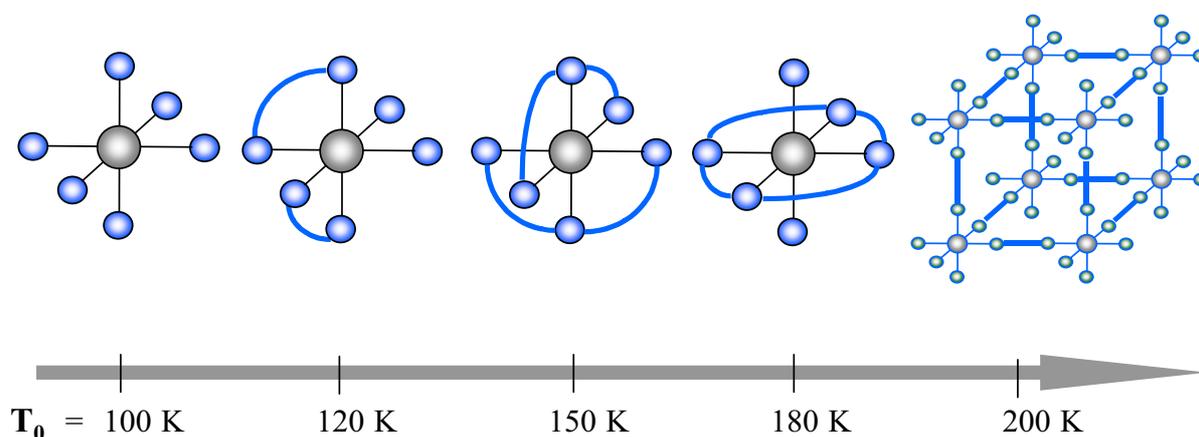


Figure III.1 : Modification de la sphère de coordination et augmentation du facteur T_0 .

En conclusion, il semblerait qu'un des moyens d'accroître T_0 consiste à jouer sur la nature de la sphère de coordination. La modification de la denticité du ligand influe certainement sur la rigidité de la sphère de coordination. Des études sont actuellement réalisées en collaboration avec l'équipe de Bousseksou au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) afin de quantifier cette rigidité. Parallèlement à cette démarche, il convient de continuer à enrichir notre base de données en multipliant le nombre de composés caractérisés. Nos efforts sont actuellement centrés sur la synthèse de nouveaux complexes à base de ligands macrocycles et sur le remplacement du $\text{Fe}(\text{II})$ par le $\text{Fe}(\text{III})$ et le $\text{Co}(\text{II})$. Cette démarche devrait à terme permettre de dégager de réelles corrélations entre la nature du complexe et le paramètre T_0 .

Le photomagnétisme est un domaine de recherche en pleine expansion qui concerne non seulement les composés à TS mais aussi d'autres systèmes tels que les dérivés des analogues

du bleu de Prusse ou les octacyanométallates. Pour cela, diverses communautés interagissent en étroite collaboration. Enfin, les fréquentes réunions dans le cadre d'un réseau européen (TMR, TOSS) ont permis, ces dernières années, un échange des connaissances entre chimistes, physiciens et théoriciens. Le chemin vers l'application est certainement long, mais l'horizon se dégage.

Annexes

1 – Techniques expérimentales	147
2 – Analyses centésimales	149
3 – Données magnétiques et photomagnétiques	151
4 – Données cristallographiques	155

Annexe 1 - Techniques Expérimentales

Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectromètre Infra-Rouge utilisé est un appareil Perkin Elmer-Paragon 1000 à Transformée de Fourier. Les mesures sont effectuées en pastilles KBr. Typiquement la gamme de mesure est de 4000 à 600 cm^{-1} . Les pastilles KBr sont préparées en mélangeant environ 2% de produit par broyage dans un mortier.

Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker AC 300. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Pour l'attribution et la description des spectres, les abréviations suivantes ont été utilisées : s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet et dd = doublet dédoublé.

Analyses élémentaires et Analyses thermogravimétriques

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison et les Analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées par Denux au sein de l'ICMCB. L'appareil de mesure (TAG 24) permet une caractérisation entre 300 K et 500 K. La vitesse de chauffage sous balayage d'azote est de 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Le thermogravimètre est couplé à un spectromètre de masse quadripolaire Balzers de 0 à 300 en masse. L'absence de reprise en masse au cours du refroidissement n'est pas significative en raison de l'utilisation d'une atmosphère sèche issue d'un flux continu d'azote gazeux.

Réflexivité

Le montage de mesure de la réflectivité est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501) équipée d'un filtre passe-bande centrée à 530 nm. La lumière réfléchie est recueillie à l'aide d'un photomultiplicateur. Un système cryogénique à azote liquide couplé à une résistance permet l'étude entre 100 et 380 K. La vitesse de balayage en température est de 2 K/min. Un système cryogénique à Helium a été récemment mis au point au laboratoire et permet l'étude entre 5 et 380 K. Les variations de couleur sont enregistrées en unités arbitraires (u.a.) en fonction de la température.

Diffraction des rayons-X sur poudre et sur monocristaux

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par Lebraud à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ($\lambda = 1,5406$ Å). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en θ avec un pas de 0,02° et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes. L'indexation des pics de diffraction a été réalisée à l'aide des logiciels DICVOLGV et TREOR.

Les données de diffractions X sur monocristal ont été enregistrées par Philippe Guionneau à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD ($\lambda = 0,7170 \text{ \AA}$). Les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des programmes SHELX-97 et SIR97 dans l'environnement γ WINGX. Les atomes d'hydrogène ont été placés, lorsque cela fut possible, grâce à des cartes de Fourier différence.

Mesures de susceptibilité magnétique

Deux susceptomètres ont été utilisés : i) Le susceptomètre à azote, fonctionnant dans la gamme 77–350 K, est équipé d'un cryostat à circulation continue d'azote liquide, d'un électroaimant Brüker (2 T) et d'un contrôleur de température de type TBT. La vitesse de variation de la température est de 3 K par minute. ii) Le susceptomètre dit « four », fonctionnant dans la gamme 300-800 K, est équipé d'un électroaimant à 2 T et d'un contrôleur de température Eurotherm.

La réponse magnétique est obtenue par la mesure de la force de compensation subite par un échantillon placé dans un gradient de champ magnétique. Cette mesure est basée sur le principe de « nul » partant du mouvement du pendule.

Mesures d'aimantation

Le magnétomètre impliqué dans les mesures de photomagnétisme est un SQUID (Super Quantum Interference Device) Quantum design MPMS-5S. Il est équipé d'un système de cryogénie au moyen du gaz d'échange (hélium) qui permet d'étudier l'aimantation entre 1,7 K–300 K. Le champ magnétique appliqué est de 2 T. Les corrections diamagnétiques sont estimées à l'aide des constantes de Pascal.

L'irradiation du composé est réalisée à l'aide d'une source LASER (Krypton, Kr^+) dont le faisceau est guidé à l'intérieur de la cavité du SQUID par une fibre optique standard. Les différentes longueurs d'onde accessibles sont 530 nm, 647-676 nm et 752-799 nm, avec des puissances efficaces sur l'échantillon de 2 mW/cm^2 . Le produit est déposé en fine couche ($m \sim 0.5 \text{ mg}$) sur un support perpendiculaire au faisceau lumineux. L'estimation précise de la masse est réalisée par comparaison de la réponse magnétique avec celle correspondant à une mesure préalablement enregistrée avec une masse connue.

Annexe 2 - Analyses centésimales

Composé	Expérimentales (%)				Calculées (%)			
	C	H	N	Fe	C	H	N	Fe
[Fe(bpp) ₂]Cl ₂ ·5H ₂ O·EtOH	41,37	4,69	20,04	7,45	42,06	5,00	20,44	8,15
[Fe(bpp) ₂]Br ₂ ·6H ₂ O	34,90	3,76	18,27	6,91	35,41	4,05	18,77	7,48
[Fe(bpp) ₂]I ₂ ·4H ₂ O	33,17	2,82	17,58	6,72	32,86	3,26	17,42	6,94
[Fe(bpp) ₂](NCS) ₂ ·2H ₂ O	46,00	3,13	26,64	8,20	45,72	3,52	26,66	8,86
[Fe(bpp) ₂](N(CN) ₂) ₂ ·	50,52	2,96	36,12	9,04	51,16	2,97	36,12	9,15
[Fe(bpp) ₂](BF ₄) ₂ ·3H ₂ O	38,49	3,43	19,65	7,08	37,43	3,43	19,84	7,91
[Fe(bpp) ₂](BF ₄) ₂	40,32	2,79	21,45	8,41	40,53	2,78	21,49	8,57
[Fe(bpp) ₂](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	31,69	2,46	16,65	6,70	32,85	2,76	17,42	6,94
[Fe(bpp) ₂](PF ₆) ₂	34,36	2,36	18,32	6,85	34,40	2,36	18,23	7,27
[Fe(bpp) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ ·3H ₂ O	34,85	2,68	17,00	6,59	34,71	2,91	16,87	6,72
[Fe(bpp) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ ·1H ₂ O	36,18	2,51	17,44	-	37,13	2,34	18,04	7,19
[Fe(bpp) ₂](CH ₃ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O·EtOH	39,06	4,58	18,02	7,24	39,70	4,87	17,81	7,10
[Fe(bpp) ₂](bs) ₂	51,02	3,52	17,43	7,71	51,52	3,56	17,67	7,05
[Fe(bpp) ₂](n2s) ₂ ·4H ₂ O	43,89	3,81	15,99	6,71	45,94	3,86	16,74	6,67
[Fe(bpp) ₂](ns) ₂ ·4H ₂ O·EtOH	52,27	4,26	13,65	5,45	52,28	4,59	13,86	5,52
[Fe(bzimpy) ₂]Cl ₂ ·2H ₂ O	57,84	3,86	17,77	7,07	58,11	3,85	17,83	7,11
[Fe(bzimpy) ₂](BPh ₄)Cl·2EtOH	69,54	4,90	12,63	4,90	68,82	5,06	12,56	5,00
[Fe(bzimpy) ₂](NCS)Cl	54,73	2,95	19,09	6,15	57,87	3,16	20,25	6,73
[Fe(bzimpy) ₂](BF ₄) ₂	52,95	3,11	16,16	5,81	53,56	3,08	16,44	6,55
[Fe(bzimpy) ₂](ns)Cl·4H ₂ O	58,25	3,73	13,69	5,86	58,04	4,16	14,10	5,62
[Fe(paptH)Cl ₂]·H ₂ O	38,00	3,04	13,62	13,77	39,13	3,03	14,04	13,99
[Fe(paptH) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	43,25	3,03	19,04	7,46	44,20	3,14	19,83	7,91
[Fe(paptH) ₂](NCSe) ₂	42,11	2,69	17,29	7,04	43,43	2,60	18,09	7,21
[Fe(paptH) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O·KBr	36,70	2,81	12,66	6,16	35,52	2,75	12,74	6,35
[Fe(paptH) ₂](SO ₄) ₂ ·9H ₂ O	37,23	3,94	13,19	6,11	37,23	4,57	13,36	6,66
[FeL ¹ (CN) ₂]·H ₂ O	50,22	5,66	17,39	13,75	50,89	5,78	17,45	13,92
[FeL ²]I ₂ ·2H ₂ O	31,19	4,64	12,76	8,77	30,98	4,43	12,75	8,47
[(Pb ₂ L ³)(NCS) ₄]	34,08	3,68	11,62	34,28	34,10	3,54	11,70	34,61
[FeL ³](BF ₄) ₂	44,84	4,45	10,50	6,38	46,19	5,43	10,77	7,16

Annexe 3 - Données magnétiques et photomagnétiques

N	Composé	Ref	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT	Δr	Σ	ΔΣ	χ _M T _{mx}	T(LIESST)
1	[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	1	186	186	0		71		1	40
2	[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂]	1	224	224	0		72		1	32
3	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ phen]	2	162	166	4				3.76	44
4	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ bipy]	2	160	160	0	0.154			4.02	52
5	[Fe(ptz) ₆](BF ₄) ₂	3	128	134	6				4.57	60
6	[Fe _{0.7} Zn _{0.3} (ptz) ₆](BF ₄) ₂	4	96	96	0				3.37	64
7	[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	5	176	176.3	0	0.173	64	29	2.28	62
8	[Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂]	5	231	231	0				1.36	47
9	[{Fe(bt)(NCS) ₂ } ₂ bypm]	6	180	180	0				2.03	62
10	[{Fe(bt)(NCSe) ₂ } ₂ bypm]	6	244	244	0				2.90	46
11	[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	7	184	184	0	0.193	83	36	0.51	44
12	[Fe(PM-AzA) ₂ (NCSe) ₂]	8	255	255	0				1.95	25
13	[Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂]	8	167	167	0				1.81	64
14	[Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂]	8	236	236	0				1.37	40
15	[Fe _{0.9} Zn _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	4	170	235	65	0.204			0.76	65
16	[Fe _{0.75} Zn _{0.25} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	4	140	230	90				1.80	67
17	[Fe _{0.5} Zn _{0.5} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	4	100	100	0				1.05	69
18	[Fe _{0.9} Ni _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	4	168	252	84				1.99	66
19	[Fe _{0.8} Ni _{0.2} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	4	176	268	92				1.35	66
20	[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	9	168	173	5	0.235	87	39	0.71	78
21	[Fe(PM-A) ₂ (NCS) ₂]	4	186	186	0				2.89	49
22	[Fe(dppen) ₂ Cl ₂].2CH ₂ Cl ₂	10	195	195	0				3.48	58
23	[Fe(py) ₂ (phen)(NCS) ₂].0,5py	11	103	103	0				1	47
24	[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂].CH ₃ CN	12	168	168	0	0.194	80	43	1.2	52
25	[Fe(dppen) ₂ Br ₂].2CHCl ₃	4,10	171	171	0	0.191	89	14	2,5	66
26	[Fe(dppen) ₂ Br ₂].2 CH ₂ Cl ₂	4,10	160						2,2	65
27	[Fe(dppen) ₂ Cl ₂].2CHCl ₃	4	178						2,1	48
28	[Fe(opdp) ₂ Br ₂]	4	226						2,6	37

N	Composé	Ref	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT	Δr	Σ	ΔΣ	χ _M T _{mx}	T(LIESST)
29	[Fe(ptdp)Br ₂]	4	187						1,9	46
30	[Fe ₂ (ptdp) ₃ Br ₄]	4	193						3	45
31	[Fe(bpp) ₂] ₂ Br ₂ ·6H ₂ O		340	340	0		92		0,5	40
32	[Fe(bpp) ₂] ₂ Br ₂		250	254	4				3,3	77
33	[Fe(bpp) ₂] ₂ I ₂ ·2H ₂ O	13	228	234	6				2,9	77
34	[Fe(bpp) ₂] ₂ (NCS) ₂ ·4H ₂ O	14	227	227	0		147		2,8	74
35	[Fe(bpp) ₂] ₂ (NCSe) ₂	14	230	232	2		131		2,8	75
36	[Fe(bpp) ₂] ₂ (BF ₄) ₂ ·3H ₂ O	13	288	288	0		95		2,3	70
37	[Fe(bpp) ₂] ₂ (BF ₄) ₂		168	184	16				3,5	110
38	[Fe(bpp) ₂] ₂ (PF ₆) ₂		170	172	2				2,8	82
39	[Fe(bpp) ₂] ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂ ·H ₂ O		130	286	156					94
40	[Fe(bpp) ₂] ₂ (bs) ₂ ·2H ₂ O		338	338						44
41	[Fe(bpp) ₂] ₂ (bs) ₂		150	150						83
42	[Fe(bpp) ₂] ₂ (ns) ₂ ·4H ₂ O·EtOH	15	305	305						55
43	Na _{0,37} Co _{1,37} Fe(CN) ₆ ·4,8H ₂ O	16	180	220	40				≈6,5	145
44	Na _{0,53} Co _{1,32} Fe(CN) ₆ ·4,4H ₂ O	16	230	270	40				≈6,5	125
45	Na _{0,60} Co _{1,26} Fe(CN) ₆ ·3,9H ₂ O	16	260	300	40				≈6,5	110
46	[Fe(papth) ₂] ₂ NO ₃ ·H ₂ O		273	308	35				1,0	67
47	[Fe(bpp1) ₂] ₂ (BF ₄) ₂	17	258	261	3	0,216	149	63		81
48	[Fe(bpp2) ₂] ₂ (BF ₄) ₂		218	221	3					91
49	[Fe(bpp2) ₂] ₂ (ClO ₄) ₂		199	203	4					100
50	[Fe(pap) ₂] ₂ PF ₆ ·MeOH	18	288	288						55
51	[Fe(pap) ₂] ₂ ClO ₄ ·H ₂ O	18	165	180						105
52	[FeL ¹ (CN) ₂] ₂ ·H ₂ O	19	148	160						132
53	[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂ ·0,25py	20	112	115	3					60

1 N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chem. Acta*, 291 (1999) 279.

2 J. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3008

3 E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074.

- 4 L. Capes, *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2000.
- 5 a) E. König, K.J. Watson, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970) 457 ; b) W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg.Chem.* 3 (1964) 1184 ; c) E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982) 567 ; d) J.J Lee, H.S. Sheu, C.R. Lee, J.M. Chen, J.F. Lee, C.C. Wang, C.H. Huang, Y. Wang, *J.Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5742.
- 6 a) J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650 ; b) J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 455 c) J.A. Real, M.C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3587 ; d) J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10630.
- 7 P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- 8 L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2246.
- 9 J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- 10 C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gütlich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339.
- 11 R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4442
- 12 J.A. Real, M.C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3587.
- 13 K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 869.
- 14 K.H. Sugiyarto, M.L. Scudder, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 755.
- 15 A T = 297 K : $\Sigma \text{Fe}(1) = 101,4^\circ$ et $\Sigma \text{Fe}(2) = 141,5^\circ$. A T = 120 K : $\Sigma \text{Fe}(1) = 90,4^\circ$ et $\Sigma \text{Fe}(2) = 87,6^\circ$
- 16 N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 678.
- 17 a) J.M. Holland, J.A. McAllister, Z. Lu, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, M.A. Halcrow, *Chem. Comm.* (2001) 577 ; b) J.M. Holland, J.A. McAllister, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, A.J. Bridgeman, M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 548 ; c) V. Money, Y. Radosavljevic Evans, M.A. Halcrow, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, *Chem. Comm.* 2003, 158.
- 18 G. Juhász, S. Hayami, O. Sato, Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 164.
- 19 S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3240.
- 20 R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4442.

Annexe 4 - Données cristallographiques

Table 1 : Données cristallographiques du composé [Fe(bpp)₂]Br·6H₂O

Formule empirique	C ₂₂ H ₂₈ Br ₂ Fe N ₁₀ O ₅
Masse moléculaire (g/mol)	728.21
Température (K)	293 (2)
λ (Å)	
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P 1
Paramètres de maille (Å)	a = 8.0825 (4) α = 74.777 (3) b = 13.3726 (8) β = 82.802 (3) c = 15.1583 (10) γ = 78.574 (3)
Volume (Å ³)	1544.89 (16)
Z	2
Densité calculée	1.565
Coefficient d'absorption	3,122
F(000)	732
Taille du cristal	0.25 x 0.12 x 0.8 mm
Domaine angulaire de l'enregistrement	1,85-21,98
Indices	-8/8 -14/14 -15/15
Nb. De réflexions enregistrées	7199
Nb. De réflexions indépendantes	3767
Méthode d'affinement	F2
Données/contraintes/paramètres	3767/0/370
Goodness-of-fit on F2	1,085
Indice final R [I 2sigma(I)]	0,0522
Indice final R (toutes les données)	0,0722
Δρ _{min} (e/Å ³)	-0,775
Δρ _{max} (e/Å ³)	1,193

Table 2 : Coordonnées atomiques (x 10⁴) du composé [Fe(bpp)₂]Br·6H₂O

	x	y	z	U (eq)
C1	-0.2020 (9)	0.4841 (5)	0.0382 (5)	0.0552 (18)
H019	-0.2342	0.5181	-0.0205	0.066
C2	-0.2257 (8)	0.5266 (5)	0.1120 (5)	0.0538 (18)
H029	-0.2752	0.5950	0.1141	0.065
C3	-0.1591 (7)	0.4449 (5)	0.1844 (5)	0.0454 (16)
C4	-0.1411 (8)	0.4342 (5)	0.2822 (5)	0.0481 (17)
C5	-0.1938 (10)	0.5069 (6)	0.3338 (6)	0.065 (2)
H038	-0.2496	0.5741	0.3077	0.078
C6	-0.1619 (11)	0.4779 (7)	0.4243 (6)	0.073 (2)
H036	-0.1974	0.5259	0.4604	0.088
C7	-0.0787 (10)	0.3796 (7)	0.4625 (5)	0.071 (2)
H039	-0.0577	0.3604	0.5242	0.086
C8	-0.0263 (8)	0.3092 (6)	0.4083 (4)	0.0522 (17)
C9	0.0612 (8)	0.2002 (6)	0.4329 (4)	0.0530 (18)
C10	0.1239 (11)	0.1299 (8)	0.5119 (5)	0.072 (2)

H037	0.1230	0.1433	0.5692	0.087
C11	0.1852 (11)	0.0395 (8)	0.4884 (6)	0.076 (3)
H040	0.2327	-0.0227	0.5277	0.092
C12	0.4681 (9)	0.3359 (7)	0.1391 (5)	0.066 (2)
H032	0.5527	0.3765	0.1298	0.080
C13	0.4650 (9)	0.2583 (7)	0.0970 (5)	0.063 (2)
H031	0.5447	0.2366	0.0529	0.076
C14	0.3166 (8)	0.2175 (5)	0.1336 (4)	0.0466 (16)
C15	0.2317 (8)	0.1340 (5)	0.1225 (4)	0.0482 (17)
C16	0.2862 (10)	0.0621 (6)	0.0714 (5)	0.067 (2)
H035	0.3901	0.0607	0.0372	0.080
C17	0.1823 (12)	-0.0089 (6)	0.0718 (6)	0.074 (2)
H033	0.2182	-0.0592	0.0380	0.089
C18	0.0298 (10)	-0.0068 (6)	0.1202 (5)	0.0607 (19)
H034	-0.0393	-0.0545	0.1194	0.073
C19	-0.0213 (9)	0.0680 (5)	0.1710 (5)	0.0500 (17)
C20	-0.1771 (8)	0.0868 (5)	0.2287 (5)	0.0470 (17)
C21	-0.3203 (10)	0.0400 (6)	0.2543 (6)	0.062 (2)
H028	-0.3443	-0.0170	0.2369	0.075
C22	-0.4180 (9)	0.0967 (6)	0.3109 (6)	0.063 (2)
H025	-0.5235	0.0851	0.3397	0.076
N1	-0.1232 (6)	0.3834 (4)	0.0655 (3)	0.0437 (13)
H1	-0.0933	0.3410	0.0302	0.052
N2	-0.0977 (6)	0.3584 (4)	0.1547 (3)	0.0385 (12)
N3	-0.0581 (6)	0.3372 (4)	0.3189 (4)	0.0449 (13)
N4	0.0911 (6)	0.1514 (4)	0.3636 (4)	0.0464 (14)
N5	0.1670 (7)	0.0528 (4)	0.3977 (4)	0.0555 (15)
H011	0.1992	0.0054	0.3673	0.067
N6	-0.3364 (6)	0.1717 (4)	0.3181 (4)	0.0507 (14)
H009	-0.3742	0.2169	0.3502	0.061
N7	-0.1870 (6)	0.1664 (4)	0.2679 (3)	0.0419 (13)
N8	0.0806 (6)	0.1375 (4)	0.1721 (3)	0.0404 (12)
N9	0.2338 (6)	0.2709 (4)	0.1947 (3)	0.0419 (13)
N10	0.3273 (6)	0.3439 (4)	0.1967 (4)	0.0499 (14)
H8	0.3008	0.3888	0.2299	0.060
O1	0.9585 (7)	0.2459 (4)	0.9544 (4)	0.0775 (16)
O2	0.9880 (9)	0.2429 (5)	0.7019 (4)	0.098 (2)
O3	0.2452 (9)	0.8915 (5)	0.3082 (5)	0.108 (2)
O4	0.5329 (10)	0.3104 (6)	0.4212 (5)	0.116 (2)
O5	0.6584 (9)	0.2941 (7)	0.8741 (5)	0.114 (2)
O6	0.5289 (14)	0.2989 (9)	0.6126 (9)	0.083 (3)
Fe1	0.01043 (10)	0.23724 (6)	0.24499 (5)	0.0370 (3)
Br01	0.71237 (13)	0.47851 (8)	0.68505 (7)	0.0882 (4)
Br02	0.33514 (12)	0.20019 (7)	0.82585 (6)	0.0820 (4)

Table 3 : Longueurs et angles de liaison du composé [Fe(bpp)₂]Br·6H₂O

C1 N1	1.350 (8)
C1 C2	1.360 (10)
C2 C3	1.404 (9)
C3 N2	1.333 (8)
C3 C4	1.475 (9)
C4 N3	1.345 (8)
C4 C5	1.375 (10)
C5 C6	1.367 (11)
C6 C7	1.365 (11)
C7 C8	1.379 (11)
C8 N3	1.351 (8)
C8 C9	1.462 (10)
C9 N4	1.350 (9)
C9 C10	1.395 (10)
C10 C11	1.334 (13)
C11 N5	1.362 (10)
C12 N10	1.350 (10)
C12 C13	1.359 (12)
C13 C14	1.406 (9)
C14 N9	1.348 (9)
C14 C15	1.476 (10)
C15 N8	1.351 (8)
C15 C16	1.363 (10)
C16 C17	1.384 (11)
C17 C18	1.352 (11)
C18 C19	1.388 (10)
C19 N8	1.363 (8)
C19 C20	1.459 (10)
C20 N7	1.334 (8)
C20 C21	1.389 (9)
C21 C22	1.368 (12)
C22 N6	1.338 (9)
N1 N2	1.337 (7)
N2 Fe1	1.959 (5)
N3 Fe1	1.920 (5)
N4 N5	1.336 (7)
N4 Fe1	1.972 (5)
N6 N7	1.344 (7)
N7 Fe1	1.962 (5)
N8 Fe1	1.907 (5)
N9 N10	1.357 (7)
N9 Fe1	1.960 (5)

N1	C1	C2	107.6 (6)	C22	N6	N7	110.3 (6)
C1	C2	C3	105.0 (6)	C20	N7	N6	106.0 (5)
N2	C3	C2	110.0 (6)	C20	N7	Fe1	116.6 (4)
N2	C3	C4	114.8 (5)	N6	N7	Fe1	137.4 (5)
C2	C3	C4	135.1 (6)	C15	N8	C19	119.5 (6)
N3	C4	C5	121.3 (6)	C15	N8	Fe1	120.6 (4)
N3	C4	C3	109.4 (6)	C19	N8	Fe1	119.8 (4)
C5	C4	C3	129.2 (6)	C14	N9	N10	106.7 (5)
C6	C5	C4	118.3 (7)	C14	N9	Fe1	116.0 (4)
C7	C6	C5	121.0 (8)	N10	N9	Fe1	136.9 (4)
C6	C7	C8	119.0 (7)	C12	N10	N9	110.1 (6)
N3	C8	C7	120.4 (7)	N8	Fe1	N3	179.4 (2)
N3	C8	C9	110.3 (6)	N8	Fe1	N2	100.8 (2)
C7	C8	C9	129.4 (7)	N3	Fe1	N2	79.6 (2)
N4	C9	C10	108.9 (7)	N8	Fe1	N9	79.6 (2)
N4	C9	C8	114.7 (5)	N3	Fe1	N9	100.0 (2)
C10	C9	C8	136.4 (8)	N2	Fe1	N9	90.22 (19)
C11	C10	C9	105.8 (8)	N8	Fe1	N7	79.4 (2)
C10	C11	N5	109.2 (7)	N3	Fe1	N7	101.0 (2)
N10	C12	C13	108.3 (6)	N2	Fe1	N7	93.59 (19)
C12	C13	C14	105.9 (7)	N9	Fe1	N7	159.0 (2)
N9	C14	C13	109.0 (7)	N8	Fe1	N4	99.9 (2)
N9	C14	C15	114.1 (5)	N3	Fe1	N4	79.7 (2)
C13	C14	C15	136.9 (7)	N2	Fe1	N4	159.3 (2)
N8	C15	C16	121.7 (7)	N9	Fe1	N4	94.10 (19)
N8	C15	C14	109.3 (6)	N7	Fe1	N4	89.58 (19)
C16	C15	C14	128.9 (7)	N4	N5	C11	108.9 (7)
C15	C16	C17	118.1 (8)				
C18	C17	C16	121.5 (8)				
C17	C18	C19	118.6 (7)				
N8	C19	C18	120.5 (7)				
N8	C19	C20	109.9 (6)				
C18	C19	C20	129.6 (7)				
N7	C20	C21	110.8 (7)				
N7	C20	C19	114.3 (5)				
C21	C20	C19	135.0 (7)				
C22	C21	C20	104.3 (7)				
N6	C22	C21	108.6 (6)				
N2	N1	C1	111.0 (5)				
C3	N2	N1	106.2 (5)				
C3	N2	Fe1	116.0 (4)				
N1	N2	Fe1	137.7 (4)				
C4	N3	C8	120.1 (6)				
C4	N3	Fe1	120.0 (4)				
C8	N3	Fe1	119.9 (4)				
N5	N4	C9	107.2 (5)				
N5	N4	Fe1	137.3 (5)				
C9	N4	Fe1	115.5 (4)				

Table 4 : Données cristallographiques du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O ·0,5EtOH à 293 K

Formule empirique	C ₈₄ H ₆₄ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₂ S ₄
Masse moléculaire (g/mol)	1785.49
Température (K)	293 (2) K
λ (Å)	0.71069 Å
Système cristallin	?
Groupe d'espace	?
Paramètres de maille (Å)	a = 18.912 (5) Å α = 90.000 (5) ° b = 19.851 (5) Å β = 90.367 (5) ° c = 25.741 (5) Å γ = 90.000 (5) °
Volume (Å ³)	9664 (4) Å ³
Z	4
Densité calculé	1.227 Mg/m ³
Coefficient d'absorption	0.451 mm ⁻¹
F(000)	3680
Taille du cristal	? x ? x ? mm ³
Domaine angulaire de l'enregistrement	1.49 to 19.45°
Indices	-18<=h<=18, -19<=k<=17, -24<=l<=24
Nb. De réflexions enregistrées	12173
Nb. De réflexions indépendantes	7536 [R(int) = 0.0759]
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données/contraintes/paramètres	7536 / 1 / 551
Goodness-of-fit on F ²	1.151
Indice final R [I 2sigma(I)]	R1 = 0.1075, wR2 = 0.2738
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.1640, wR2 = 0.3304
Δρ _{min} (e/Å ³)	-0.646 e.Å ⁻³
Δρ _{max} (e/Å ³)	1.079 e.Å ⁻³

Table 5 : Coordonnées atomiques (x 10⁴) du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O ·0,5EtOH à 293 K

	x	y	z	U(eq)
S (1)	3844 (4)	6952 (3)	6484 (2)	103 (2)
S (2)	9112 (4)	6314 (3)	6518 (2)	83 (2)
S (3)	1946 (3)	3986 (3)	8466 (2)	82 (2)
S (4)	1341 (3)	9214 (4)	8469 (3)	105 (2)
Fe (1)	4052 (1)	5978 (1)	8614 (1)	51 (1)
Fe (2)	1445 (2)	4421 (1)	6222 (1)	66 (1)
C (1)	2995 (14)	7765 (15)	6959 (11)	114 (9)
C (2)	3139 (12)	7540 (13)	6505 (9)	90 (7)
C (3)	2770 (15)	7757 (15)	6059 (11)	111 (9)
C (4)	2963 (15)	7447 (15)	5548 (11)	120 (9)
C (5)	2510 (20)	7670 (20)	5116 (17)	185 (15)
C (6)	2040 (20)	8190 (20)	5224 (18)	193 (17)
C (9)	2234 (19)	8272 (19)	6120 (15)	149 (11)
C (10)	1870 (20)	8510 (20)	5638 (17)	186 (16)
C (12)	2460 (17)	8268 (17)	6985 (12)	135 (10)
C (14)	2091 (19)	8530 (20)	6573 (14)	154 (13)
C (15)	4121 (9)	5539 (9)	9660 (6)	52 (5)
C (18)	3980 (10)	4811 (10)	7998 (7)	62 (5)
C (20)	2795 (10)	6785 (10)	8563 (7)	57 (5)
C (21)	338 (10)	3592 (10)	6785 (7)	60 (5)
C (24)	4135 (9)	4909 (10)	9365 (7)	57 (5)
C (26)	4111 (9)	3884 (11)	8682 (7)	65 (5)

C(32)	3340 (11)	7227 (11)	8449 (7)	68 (6)
C(33)	9188 (11)	5649 (11)	7483 (8)	77 (6)
C(35)	4141 (10)	3784 (11)	9216 (7)	67 (6)
C(37)	4077 (10)	6398 (11)	10200 (8)	71 (6)
C(38)	5196 (11)	6841 (11)	8362 (7)	68 (5)
C(40)	4627 (10)	7270 (10)	8339 (7)	60 (5)
C(41)	2132 (12)	3126 (12)	6518 (8)	81 (6)
C(43)	636 (10)	8004 (11)	8627 (8)	70 (6)
C(46)	2534 (11)	2832 (11)	8866 (8)	75 (6)
C(47)	4087 (9)	4552 (10)	8508 (6)	55 (5)
C(48)	8746 (10)	5886 (11)	7052 (7)	68 (5)
C(49)	792 (12)	8511 (12)	8280 (9)	83 (6)
C(50)	8858 (10)	5305 (10)	7902 (7)	70 (6)
C(51)	3841 (10)	5072 (11)	7149 (8)	69 (6)
C(53)	932 (9)	3192 (9)	6772 (6)	52 (5)
C(56)	3901 (10)	4539 (13)	7481 (8)	82 (6)
C(58)	4158 (9)	4257 (10)	9542 (7)	60 (5)
C(60)	809 (12)	7996 (13)	9164 (9)	93 (7)
C(61)	8126 (12)	5200 (12)	7865 (9)	90 (7)
C(63)	1644 (10)	5859 (11)	6581 (7)	63 (5)
C(64)	988 (13)	4638 (13)	5121 (9)	93 (7)
C(65)	47 (14)	7520 (15)	7887 (10)	111 (8)
C(66)	1556 (13)	2148 (13)	6903 (9)	94 (7)
C(67)	2055 (13)	6786 (14)	8641 (9)	98 (7)
C(69)	-682 (12)	4142 (11)	6845 (8)	73 (6)
C(70)	929 (13)	2517 (13)	6955 (9)	96 (7)
C(71)	1828 (12)	6313 (14)	6970 (9)	95 (7)
C(72)	4094 (10)	5718 (11)	10193 (7)	70 (6)
C(74)	2603 (13)	3041 (13)	7949 (9)	100 (7)
C(75)	2390 (11)	3252 (11)	8433 (8)	81 (6)
C(76)	2036 (11)	5935 (14)	7371 (9)	95 (7)
C(77)	10021 (13)	5125 (13)	8339 (10)	97 (7)
C(78)	-361 (12)	3535 (13)	6932 (8)	87 (7)
C(79)	2144 (14)	2407 (14)	6683 (10)	110 (8)
C(80)	4592 (11)	7943 (11)	8246 (7)	74 (6)
C(81)	211 (11)	7444 (11)	8436 (8)	79 (6)
C(82)	2845 (14)	1971 (15)	9710 (11)	112 (9)
C(83)	3340 (12)	7927 (12)	8322 (8)	84 (6)
C(84)	4014 (13)	8224 (14)	8238 (9)	99 (8)
C(85)	9335 (12)	5073 (12)	8315 (9)	88 (7)
C(87)	1392 (11)	5918 (13)	6036 (8)	82 (6)
C(88)	2701 (12)	3498 (12)	6318 (8)	80 (6)
C(89)	6206 (11)	6281 (11)	8380 (7)	75 (6)
C(91)	2362 (12)	2986 (14)	9346 (9)	99 (7)
C(92)	1076 (16)	6519 (18)	5250 (12)	135 (11)
C(94)	1307 (13)	6548 (15)	5800 (10)	102 (8)
C(95)	229 (13)	7965 (14)	7586 (10)	104 (8)
C(96)	8050 (12)	5742 (12)	7051 (9)	90 (7)
C(97)	3030 (17)	1799 (18)	9271 (13)	141 (11)
C(98)	839 (12)	4344 (15)	4590 (10)	106 (8)
C(99)	10355 (13)	5432 (12)	7905 (9)	94 (7)
C(101)	996 (12)	5881 (14)	5023 (10)	106 (8)
C(102)	623 (12)	8520 (13)	7785 (9)	102 (8)
C(103)	2528 (14)	2595 (15)	9772 (11)	118 (9)
C(104)	1836 (11)	6146 (11)	8778 (7)	73 (6)
C(105)	9950 (11)	5741 (12)	7526 (8)	84 (6)
C(106)	2988 (15)	2466 (17)	7891 (12)	129 (10)
C(107)	600 (14)	7488 (15)	9467 (11)	116 (9)
C(108)	1093 (11)	5290 (12)	5310 (9)	78 (6)
C(110)	2922 (13)	2209 (13)	8827 (10)	96 (8)
C(111)	48 (13)	6955 (14)	8795 (10)	102 (8)
C(112)	5932 (12)	6909 (12)	8295 (8)	80 (6)
C(113)	848 (13)	3682 (15)	4651 (10)	109 (8)
C(114)	3715 (13)	3871 (13)	6011 (9)	95 (7)
C(117)	7727 (13)	5387 (12)	7458 (9)	92 (7)
C(120)	3440 (14)	3352 (15)	6234 (10)	107 (8)
C(121)	3084 (18)	2040 (20)	8334 (14)	156 (13)
C(122)	247 (15)	6943 (16)	9289 (11)	122 (9)
N(1)	3179 (10)	4328 (11)	5945 (7)	101 (6)

N(2)	5662(9)	5854(10)	8506(6)	79(5)
N(3)	2421(8)	5754(9)	8756(5)	70(5)
N(8)	4002(8)	6942(8)	8430(6)	59(4)
N(10)	3983(7)	5490(8)	7950(5)	59(4)
N(11)	-195(7)	4541(8)	6627(5)	61(4)
N(12)	4114(7)	6120(7)	9369(5)	59(4)
N(13)	4088(7)	6622(8)	9695(6)	60(4)
N(14)	5061(8)	6193(8)	8504(5)	63(4)
N(19)	2547(9)	4086(9)	6107(6)	76(5)
N(22)	3013(7)	6103(7)	8639(5)	55(4)
N(23)	443(7)	4225(7)	6561(5)	51(4)
N(25)	4096(7)	5045(8)	8870(5)	55(4)
N(28)	1503(8)	3451(8)	6570(6)	63(4)
N(30)	1973(8)	5283(9)	7268(6)	72(5)
N(39)	1734(7)	5220(8)	6771(5)	58(4)
N(44)	3897(8)	5620(9)	7437(6)	73(5)
N(45)	1290(9)	5329(9)	5815(7)	80(5)
N(86)	1096(9)	4108(9)	5439(7)	80(5)
N(100)	1021(10)	3535(11)	5157(7)	99(6)
O(1)	4122(8)	6906(8)	7024(6)	100(5)
O(2)	4336(10)	7219(9)	6147(7)	115(6)
O(3)	3586(11)	6317(11)	6297(8)	138(7)
O(4)	9587(7)	5845(7)	6284(5)	80(4)
O(5)	936(8)	9563(8)	8882(5)	92(4)
O(6)	1274(9)	3812(9)	8616(6)	102(5)
O(7)	1964(9)	4304(9)	7959(7)	114(5)
O(8)	9476(9)	6872(9)	6706(6)	105(5)
O(9)	2294(8)	4399(9)	8847(6)	102(5)
O(10)	8508(9)	6477(10)	6176(7)	114(5)
O(11)	1949(10)	8939(10)	8643(7)	119(6)
O(12)	4101(7)	8067(7)	9572(5)	76(4)
O(13)	1396(11)	9673(12)	7988(8)	149(7)
O(14)	3130(11)	9094(12)	9336(8)	55(6)
O(15)	5522(10)	8126(10)	9369(7)	120(6)
O(16)	3193(12)	5604(13)	5439(9)	170(8)
O(17)	777(19)	2241(17)	5622(13)	106(10)
C(151)	-150(30)	1530(30)	5210(19)	137(19)
C(150)	400(40)	2110(30)	5380(30)	130(20)
O(20)	5157(15)	2883(16)	6035(11)	119(9)

**Table 6 : Longueurs et angles de liaison du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O
·0,5EtOH à 293 K**

S(1)-O(2)	1.382(19)	Fe(1)-N(22)	1.983(14)
S(1)-O(3)	1.43(2)	Fe(2)-N(45)	2.105(18)
S(1)-O(1)	1.485(16)	Fe(2)-N(28)	2.125(16)
S(1)-C(2)	1.77(3)	Fe(2)-N(23)	2.127(14)
S(2)-O(8)	1.389(18)	Fe(2)-N(39)	2.190(15)
S(2)-O(4)	1.430(15)	Fe(2)-N(86)	2.208(17)
S(2)-O(10)	1.474(18)	Fe(2)-N(19)	2.210(17)
S(2)-C(48)	1.76(2)	C(1)-C(2)	1.28(3)
S(3)-O(6)	1.376(17)	C(1)-C(12)	1.42(4)
S(3)-O(9)	1.434(16)	C(2)-C(3)	1.41(3)
S(3)-O(7)	1.450(18)	C(3)-C(9)	1.45(4)
S(3)-C(75)	1.68(2)	C(3)-C(4)	1.50(4)
S(4)-O(11)	1.347(19)	C(4)-C(5)	1.47(4)
S(4)-O(5)	1.486(16)	C(5)-C(6)	1.38(5)
S(4)-O(13)	1.54(2)	C(6)-C(10)	1.28(5)
S(4)-C(49)	1.80(2)	C(9)-C(14)	1.30(4)
Fe(1)-N(10)	1.968(15)	C(9)-C(10)	1.49(5)
Fe(1)-N(25)	1.968(15)	C(12)-C(14)	1.37(4)
Fe(1)-N(12)	1.965(14)	C(15)-N(12)	1.38(2)
Fe(1)-N(8)	1.973(16)	C(15)-C(72)	1.42(2)
Fe(1)-N(14)	1.977(16)	C(15)-C(24)	1.46(2)

C(18) -N(10)	1.35 (2)	C(66) -C(79)	1.35 (3)
C(18) -C(47)	1.42 (2)	C(66) -C(70)	1.40 (3)
C(18) -C(56)	1.44 (3)	C(67) -C(104)	1.38 (3)
C(20) -C(32)	1.39 (3)	C(69) -N(11)	1.34 (2)
C(20) -C(67)	1.42 (3)	C(69) -C(78)	1.37 (3)
C(20) -N(22)	1.43 (2)	C(71) -C(76)	1.33 (3)
C(21) -C(78)	1.38 (3)	C(74) -C(106)	1.36 (4)
C(21) -C(53)	1.38 (2)	C(74) -C(75)	1.38 (3)
C(21) -N(23)	1.40 (2)	C(76) -N(30)	1.32 (3)
C(24) -N(25)	1.31 (2)	C(77) -C(85)	1.30 (3)
C(24) -C(58)	1.37 (2)	C(77) -C(99)	1.42 (3)
C(26) -C(47)	1.40 (3)	C(80) -C(84)	1.23 (3)
C(26) -C(35)	1.39 (3)	C(81) -C(111)	1.38 (3)
C(32) -N(8)	1.37 (2)	C(82) -C(97)	1.23 (4)
C(32) -C(83)	1.43 (3)	C(82) -C(103)	1.38 (4)
C(33) -C(50)	1.42 (3)	C(83) -C(84)	1.42 (3)
C(33) -C(105)	1.46 (3)	C(87) -N(45)	1.31 (3)
C(33) -C(48)	1.46 (3)	C(87) -C(94)	1.40 (3)
C(35) -C(58)	1.26 (2)	C(88) -N(19)	1.32 (3)
C(37) -C(72)	1.35 (3)	C(88) -C(120)	1.45 (3)
C(37) -N(13)	1.37 (2)	C(89) -C(112)	1.37 (3)
C(38) -N(14)	1.36 (2)	C(89) -N(2)	1.37 (2)
C(38) -C(40)	1.37 (3)	C(91) -C(103)	1.38 (3)
C(38) -C(112)	1.41 (3)	C(92) -C(101)	1.40 (4)
C(40) -C(80)	1.36 (3)	C(92) -C(94)	1.48 (4)
C(40) -N(8)	1.37 (2)	C(95) -C(102)	1.42 (3)
C(41) -N(28)	1.36 (2)	C(96) -C(117)	1.40 (3)
C(41) -C(88)	1.41 (3)	C(97) -C(110)	1.42 (4)
C(41) -C(79)	1.49 (3)	C(98) -C(113)	1.32 (3)
C(43) -C(49)	1.38 (3)	C(99) -C(105)	1.38 (3)
C(43) -C(60)	1.42 (3)	C(101) -C(108)	1.40 (3)
C(43) -C(81)	1.46 (3)	C(104) -N(3)	1.35 (2)
C(46) -C(91)	1.31 (3)	C(106) -C(121)	1.43 (4)
C(46) -C(75)	1.42 (3)	C(107) -C(122)	1.35 (4)
C(46) -C(110)	1.44 (3)	C(108) -N(45)	1.35 (3)
C(47) -N(25)	1.35 (2)	C(110) -C(121)	1.35 (4)
C(48) -C(96)	1.35 (3)	C(111) -C(122)	1.32 (3)
C(49) -C(102)	1.31 (3)	C(113) -N(100)	1.37 (3)
C(50) -C(61)	1.40 (3)	C(114) -C(120)	1.29 (3)
C(50) -C(85)	1.46 (3)	C(114) -N(1)	1.37 (3)
C(51) -N(44)	1.32 (2)	N(1) -N(19)	1.36 (2)
C(51) -C(56)	1.36 (3)	N(2) -N(14)	1.32 (2)
C(53) -N(28)	1.31 (2)	N(3) -N(22)	1.352 (19)
C(53) -C(70)	1.42 (3)	N(10) -N(44)	1.355 (18)
C(60) -C(107)	1.34 (3)	N(11) -N(23)	1.371 (18)
C(61) -C(117)	1.34 (3)	N(12) -N(13)	1.305 (19)
C(63) -N(39)	1.37 (2)	N(30) -N(39)	1.360 (19)
C(63) -C(71)	1.39 (3)	N(86) -N(100)	1.35 (2)
C(63) -C(87)	1.48 (3)	O(17) -C(150)	0.98 (6)
C(64) -N(86)	1.35 (3)	C(151) -C(151) #1	1.22 (10)
C(64) -C(108)	1.40 (3)	C(151) -C(150)	1.60 (8)
C(64) -C(98)	1.51 (3)	C(151) -C(150) #1	1.96 (9)
C(65) -C(95)	1.23 (3)	C(150) -C(151) #1	1.96 (9)
C(65) -C(81)	1.45 (3)		

O(2)-S(1)-O(3)	110.8(12)	C(6)-C(10)-C(9)	115(5)
O(2)-S(1)-O(1)	112.1(11)	C(14)-C(12)-C(1)	126(3)
O(3)-S(1)-O(1)	112.3(11)	C(9)-C(14)-C(12)	116(4)
O(2)-S(1)-C(2)	105.9(12)	N(12)-C(15)-C(72)	108.5(16)
O(3)-S(1)-C(2)	109.5(12)	N(12)-C(15)-C(24)	115.7(14)
O(1)-S(1)-C(2)	105.8(10)	C(72)-C(15)-C(24)	135.8(18)
O(8)-S(2)-O(4)	110.7(10)	N(10)-C(18)-C(47)	116.4(17)
O(8)-S(2)-O(10)	114.4(11)	N(10)-C(18)-C(56)	106.8(17)
O(4)-S(2)-O(10)	112.2(9)	C(47)-C(18)-C(56)	137(2)
O(8)-S(2)-C(48)	108.1(10)	C(32)-C(20)-C(67)	140(2)
O(4)-S(2)-C(48)	105.5(9)	C(32)-C(20)-N(22)	114.5(17)
O(10)-S(2)-C(48)	105.4(10)	C(67)-C(20)-N(22)	105.4(17)
O(6)-S(3)-O(9)	111.9(10)	C(78)-C(21)-C(53)	138(2)
O(6)-S(3)-O(7)	112.8(10)	C(78)-C(21)-N(23)	109.0(18)
O(9)-S(3)-O(7)	110.6(10)	C(53)-C(21)-N(23)	113.0(17)
O(6)-S(3)-C(75)	105.0(11)	N(25)-C(24)-C(58)	121.4(17)
O(9)-S(3)-C(75)	107.7(10)	N(25)-C(24)-C(15)	109.2(16)
O(7)-S(3)-C(75)	108.4(11)	C(58)-C(24)-C(15)	129.4(16)
O(11)-S(4)-O(5)	113.1(11)	C(47)-C(26)-C(35)	116.8(19)
O(11)-S(4)-O(13)	116.4(13)	N(8)-C(32)-C(20)	115.2(19)
O(5)-S(4)-O(13)	109.7(11)	N(8)-C(32)-C(83)	113.0(19)
O(11)-S(4)-C(49)	105.4(12)	C(20)-C(32)-C(83)	132(2)
O(5)-S(4)-C(49)	104.8(10)	C(50)-C(33)-C(105)	116.1(18)
O(13)-S(4)-C(49)	106.4(12)	C(50)-C(33)-C(48)	118.5(18)
N(10)-Fe(1)-N(25)	80.1(6)	C(105)-C(33)-C(48)	125.4(18)
N(10)-Fe(1)-N(12)	158.7(6)	C(58)-C(35)-C(26)	124(2)
N(25)-Fe(1)-N(12)	78.6(6)	C(72)-C(37)-N(13)	108.2(19)
N(10)-Fe(1)-N(8)	105.4(6)	N(14)-C(38)-C(40)	116.6(19)
N(25)-Fe(1)-N(8)	174.4(6)	N(14)-C(38)-C(112)	108.1(18)
N(12)-Fe(1)-N(8)	95.8(6)	C(40)-C(38)-C(112)	135(2)
N(10)-Fe(1)-N(14)	92.4(6)	C(80)-C(40)-N(8)	117.2(18)
N(25)-Fe(1)-N(14)	102.2(6)	C(80)-C(40)-C(38)	131(2)
N(12)-Fe(1)-N(14)	93.4(6)	N(8)-C(40)-C(38)	112.0(19)
N(8)-Fe(1)-N(14)	78.6(6)	N(28)-C(41)-C(88)	117(2)
N(10)-Fe(1)-N(22)	91.7(6)	N(28)-C(41)-C(79)	116(2)
N(25)-Fe(1)-N(22)	98.4(6)	C(88)-C(41)-C(79)	127(2)
N(12)-Fe(1)-N(22)	90.2(6)	C(49)-C(43)-C(60)	126(2)
N(8)-Fe(1)-N(22)	80.8(6)	C(49)-C(43)-C(81)	117.3(18)
N(14)-Fe(1)-N(22)	159.3(6)	C(60)-C(43)-C(81)	116.3(19)
N(45)-Fe(2)-N(28)	172.8(7)	C(91)-C(46)-C(75)	124(2)
N(45)-Fe(2)-N(23)	103.8(6)	C(91)-C(46)-C(110)	113(2)
N(28)-Fe(2)-N(23)	72.9(6)	C(75)-C(46)-C(110)	123(2)
N(45)-Fe(2)-N(39)	74.6(7)	N(25)-C(47)-C(26)	117.8(16)
N(28)-Fe(2)-N(39)	111.9(6)	N(25)-C(47)-C(18)	111.9(17)
N(23)-Fe(2)-N(39)	95.1(5)	C(26)-C(47)-C(18)	129.9(17)
N(45)-Fe(2)-N(86)	75.4(7)	C(96)-C(48)-C(33)	119.1(19)
N(28)-Fe(2)-N(86)	98.2(6)	C(96)-C(48)-S(2)	119.4(15)
N(23)-Fe(2)-N(86)	93.5(6)	C(33)-C(48)-S(2)	121.4(15)
N(39)-Fe(2)-N(86)	149.9(6)	C(102)-C(49)-C(43)	126(2)
N(45)-Fe(2)-N(19)	108.6(7)	C(102)-C(49)-S(4)	113(2)
N(28)-Fe(2)-N(19)	74.8(6)	C(43)-C(49)-S(4)	121.0(16)
N(23)-Fe(2)-N(19)	147.5(6)	C(61)-C(50)-C(33)	117.3(18)
N(39)-Fe(2)-N(19)	94.1(6)	C(61)-C(50)-C(85)	127(2)
N(86)-Fe(2)-N(19)	94.0(6)	C(33)-C(50)-C(85)	115.5(18)
C(2)-C(1)-C(12)	116(3)	N(44)-C(51)-C(56)	106.2(18)
C(1)-C(2)-C(3)	122(3)	N(28)-C(53)-C(21)	117.2(18)
C(1)-C(2)-S(1)	115(2)	N(28)-C(53)-C(70)	120.6(18)
C(3)-C(2)-S(1)	123(2)	C(21)-C(53)-C(70)	122.1(19)
C(2)-C(3)-C(9)	118(3)	C(51)-C(56)-C(18)	107(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118(3)	C(35)-C(58)-C(24)	118.8(18)
C(9)-C(3)-C(4)	124(3)	C(107)-C(60)-C(43)	121(2)
C(5)-C(4)-C(3)	113(3)	C(117)-C(61)-C(50)	124(2)
C(6)-C(5)-C(4)	116(4)	N(39)-C(63)-C(71)	108.3(17)
C(10)-C(6)-C(5)	134(5)	N(39)-C(63)-C(87)	116.6(18)
C(14)-C(9)-C(3)	122(4)	C(71)-C(63)-C(87)	135(2)
C(14)-C(9)-C(10)	122(4)	N(86)-C(64)-C(108)	119(2)
C(3)-C(9)-C(10)	116(4)	N(86)-C(64)-C(98)	106(2)

C(108) -C(64) -C(98)	134 (2)	C(120) -C(114) -N(1)	107 (3)
C(95) -C(65) -C(81)	129 (3)	C(61) -C(117) -C(96)	118 (2)
C(79) -C(66) -C(70)	123 (3)	C(114) -C(120) -C(88)	107 (3)
C(104) -C(67) -C(20)	109 (2)	C(110) -C(121) -C(106)	125 (4)
N(11) -C(69) -C(78)	106 (2)	C(111) -C(122) -C(107)	117 (3)
C(53) -C(70) -C(66)	117 (2)	N(19) -N(1) -C(114)	112 (2)
C(76) -C(71) -C(63)	105 (2)	N(14) -N(2) -C(89)	109.3 (19)
C(37) -C(72) -C(15)	105.3 (19)	N(22) -N(3) -C(104)	113.1 (17)
C(106) -C(74) -C(75)	121 (3)	C(40) -N(8) -C(32)	126.7 (17)
C(74) -C(75) -C(46)	119 (2)	C(40) -N(8) -Fe(1)	117.5 (13)
C(74) -C(75) -S(3)	117.3 (18)	C(32) -N(8) -Fe(1)	115.6 (13)
C(46) -C(75) -S(3)	124.2 (17)	N(44) -N(10) -C(18)	106.2 (15)
N(30) -C(76) -C(71)	112 (2)	N(44) -N(10) -Fe(1)	139.4 (13)
C(85) -C(77) -C(99)	116 (2)	C(18) -N(10) -Fe(1)	114.3 (12)
C(69) -C(78) -C(21)	108 (2)	C(69) -N(11) -N(23)	112.9 (17)
C(66) -C(79) -C(41)	118 (3)	N(13) -N(12) -C(15)	106.8 (13)
C(84) -C(80) -C(40)	120 (2)	N(13) -N(12) -Fe(1)	138.1 (12)
C(111) -C(81) -C(43)	116 (2)	C(15) -N(12) -Fe(1)	114.8 (11)
C(111) -C(81) -C(65)	133 (2)	N(12) -N(13) -C(37)	111.2 (16)
C(43) -C(81) -C(65)	111 (2)	N(2) -N(14) -C(38)	108.6 (16)
C(97) -C(82) -C(103)	119 (3)	N(2) -N(14) -Fe(1)	136.1 (14)
C(84) -C(83) -C(32)	116 (2)	C(38) -N(14) -Fe(1)	115.1 (13)
C(80) -C(84) -C(83)	127 (3)	C(88) -N(19) -N(1)	104.4 (18)
C(77) -C(85) -C(50)	128 (2)	C(88) -N(19) -Fe(2)	114.6 (14)
N(45) -C(87) -C(94)	126.1 (19)	N(1) -N(19) -Fe(2)	140.2 (15)
N(45) -C(87) -C(63)	113 (2)	N(3) -N(22) -C(20)	106.1 (14)
C(94) -C(87) -C(63)	121 (2)	N(3) -N(22) -Fe(1)	140.0 (12)
N(19) -C(88) -C(41)	117 (2)	C(20) -N(22) -Fe(1)	113.5 (11)
N(19) -C(88) -C(120)	109 (2)	N(11) -N(23) -C(21)	103.5 (14)
C(41) -C(88) -C(120)	134 (2)	N(11) -N(23) -Fe(2)	138.9 (11)
C(112) -C(89) -N(2)	108 (2)	C(21) -N(23) -Fe(2)	117.6 (11)
C(46) -C(91) -C(103)	124 (3)	C(24) -N(25) -C(47)	121.5 (16)
C(101) -C(92) -C(94)	118 (3)	C(24) -N(25) -Fe(1)	121.5 (13)
C(87) -C(94) -C(92)	114 (3)	C(47) -N(25) -Fe(1)	116.9 (11)
C(65) -C(95) -C(102)	119 (3)	C(53) -N(28) -C(41)	125.2 (18)
C(48) -C(96) -C(117)	122 (2)	C(53) -N(28) -Fe(2)	119.0 (13)
C(82) -C(97) -C(110)	123 (3)	C(41) -N(28) -Fe(2)	115.6 (14)
C(113) -C(98) -C(64)	106 (2)	C(76) -N(30) -N(39)	108.0 (18)
C(105) -C(99) -C(77)	120 (2)	N(30) -N(39) -C(63)	106.8 (14)
C(108) -C(101) -C(92)	122 (2)	N(30) -N(39) -Fe(2)	139.0 (12)
C(49) -C(102) -C(95)	118 (3)	C(63) -N(39) -Fe(2)	114.3 (11)
C(91) -C(103) -C(82)	121 (3)	C(51) -N(44) -N(10)	113.5 (17)
N(3) -C(104) -C(67)	106 (2)	C(87) -N(45) -C(108)	120.5 (19)
C(99) -C(105) -C(33)	123 (2)	C(87) -N(45) -Fe(2)	121.8 (15)
C(74) -C(106) -C(121)	118 (3)	C(108) -N(45) -Fe(2)	117.7 (15)
C(60) -C(107) -C(122)	124 (3)	N(100) -N(86) -C(64)	108.4 (17)
N(45) -C(108) -C(101)	120 (2)	N(100) -N(86) -Fe(2)	139.0 (14)
N(45) -C(108) -C(64)	115 (2)	C(64) -N(86) -Fe(2)	112.2 (15)
C(101) -C(108) -C(64)	125 (2)	N(86) -N(100) -C(113)	111 (2)
C(121) -C(110) -C(97)	126 (3)	C(151)#1 -C(151) -C(150)	86 (5)
C(121) -C(110) -C(46)	113 (3)	C(151)#1 -C(151) -C(150)#1	5 (4)
C(97) -C(110) -C(46)	120 (3)	C(150) -C(151) -C(150)#1	87 (5)
C(122) -C(111) -C(81)	126 (3)	O(17) -C(150) -C(151)	147 (6)
C(89) -C(112) -C(38)	105 (2)	O(17) -C(150) -C(151)#1	145 (6)
C(98) -C(113) -N(100)	109 (3)	C(151) -C(150) -C(151)#1	39 (3)

**Table 7 : Données cristallographiques du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O
·0,5EtOH à 120 K**

Formule empirique	C ₈₄ H ₆₄ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₂ S ₄
Masse moléculaire (g/mol)	1785.49
Température (K)	120(2) K
λ(Å)	0.71069 Å
Système cristallin	?
Groupe d'espace	?
Paramètres de maille(Å)	a = 18.532(5) Å α = 90.000(5) ° b = 19.580(5) Å β = 90.443(5) ° c = 25.539(5) Å γ = 90.000(5) °
Volume (Å ³)	9267(4) Å ³
Z	4
Densité calculé	1.280 Mg/m ³
Coefficient d'absorption	0.470 mm ⁻¹
F(000)	3680
Taille du cristal	? x ? x ? mm ³
Domaine angulaire de l'enregistrement	1.51 to 23.31°.
Indices	-20<=h<=20, -21<=k<=21, -28<=l<=28
Nb. De réflexions enregistrées	21628
Nb. De réflexions indépendantes	12635 [R(int) = 0.1030]
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données/contraintes/paramètres	12635 / 1 / 551
Goodness-of-fit on F ²	1.334
Indice final R [I 2sigma(I)]	R1 = 0.1316, wR2 = 0.3108
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.2435, wR2 = 0.4107
Δρ _{min} (e/Å ³)	-1.819
Δρ _{max} (e/Å ³)	2.538

**Table 8 : Coordonnées atomiques (x 10⁴) du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O
·0,5EtOH à 120 K**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3774(4)	6988(3)	6466(2)	71(2)
S(2)	9101(3)	6385(2)	6445(2)	38(1)
S(3)	2036(3)	3901(3)	8533(2)	43(1)
S(4)	1324(3)	9256(3)	8413(3)	61(2)
Fe(1)	4034(1)	5988(1)	8614(1)	22(1)
Fe(2)	1467(1)	4389(1)	6222(1)	31(1)
C(1)	2944(13)	7896(12)	6994(10)	63(7)
C(2)	3064(12)	7619(12)	6518(10)	58(6)
C(3)	2633(17)	7930(16)	6062(13)	94(9)
C(4)	2748(17)	7559(17)	5544(13)	101(10)
C(5)	2289(17)	7767(16)	5104(14)	96(10)
C(6)	1870(20)	8200(19)	5132(16)	124(12)
C(9)	2185(19)	8380(18)	6158(14)	105(10)
C(10)	1840(20)	8530(30)	5510(20)	159(17)
C(12)	2415(15)	8447(14)	6988(12)	82(8)
C(14)	2011(15)	8681(14)	6628(12)	80(8)
C(15)	4106(9)	5529(8)	9662(7)	23(4)
C(18)	4006(9)	4817(9)	7972(7)	33(5)

C(20)	2737 (9)	6715 (9)	8552 (7)	29 (4)
C(21)	326 (10)	3680 (9)	6764 (8)	35 (5)
C(24)	4114 (8)	4914 (8)	9361 (6)	15 (4)
C(26)	4112 (9)	3862 (9)	8649 (7)	29 (4)
C(32)	3268 (11)	7208 (10)	8409 (8)	38 (5)
C(33)	9191 (10)	5686 (9)	7407 (7)	32 (5)
C(35)	4161 (10)	3732 (10)	9188 (8)	43 (5)
C(37)	4080 (8)	6402 (9)	10216 (7)	24 (4)
C(38)	5199 (10)	6881 (9)	8365 (8)	34 (5)
C(40)	4596 (9)	7291 (9)	8341 (7)	29 (4)
C(41)	2220 (11)	3142 (11)	6549 (9)	47 (6)
C(43)	592 (11)	8023 (10)	8595 (8)	44 (5)
C(46)	2578 (10)	2709 (10)	9050 (8)	37 (5)
C(47)	4073 (8)	4553 (8)	8483 (6)	16 (4)
C(48)	8760 (9)	5906 (9)	6970 (7)	32 (4)
C(49)	770 (11)	8541 (11)	8233 (9)	47 (6)
C(50)	8831 (10)	5336 (9)	7823 (8)	36 (5)
C(51)	3899 (9)	5088 (9)	7126 (8)	36 (5)
C(53)	956 (10)	3234 (10)	6791 (8)	39 (5)
C(56)	3950 (9)	4520 (10)	7459 (7)	38 (5)
C(58)	4159 (9)	4261 (9)	9552 (8)	34 (5)
C(60)	821 (10)	8024 (10)	9148 (8)	38 (5)
C(61)	8070 (10)	5190 (9)	7766 (8)	35 (5)
C(63)	1714 (11)	5704 (10)	6627 (8)	45 (5)
C(64)	1030 (13)	4522 (13)	5145 (11)	74 (7)
C(65)	-15 (12)	7457 (12)	7854 (9)	54 (6)
C(66)	1666 (11)	2214 (12)	6951 (9)	55 (6)
C(67)	1983 (11)	6691 (11)	8615 (8)	50 (6)
C(69)	-683 (10)	4247 (10)	6751 (8)	39 (5)
C(70)	984 (11)	2592 (10)	7007 (8)	42 (5)
C(71)	1940 (10)	6182 (10)	7011 (8)	43 (6)
C(72)	4074 (9)	5724 (9)	10218 (8)	36 (5)
C(74)	2696 (12)	2840 (12)	8081 (10)	60 (6)
C(75)	2485 (10)	3084 (10)	8556 (8)	35 (5)
C(76)	2144 (10)	5698 (9)	7403 (8)	40 (5)
C(77)	10035 (10)	5157 (10)	8259 (8)	43 (5)
C(78)	-330 (10)	3641 (10)	6897 (8)	41 (5)
C(79)	2244 (11)	2504 (11)	6701 (8)	47 (6)
C(80)	4530 (12)	8001 (11)	8210 (9)	51 (6)
C(81)	166 (10)	7447 (10)	8406 (8)	38 (5)
C(82)	2787 (11)	1930 (11)	9956 (9)	53 (6)
C(83)	3230 (12)	7928 (11)	8303 (9)	50 (6)
C(84)	3792 (12)	8284 (12)	8213 (9)	59 (7)
C(85)	9248 (10)	5080 (10)	8252 (8)	42 (5)
C(87)	1477 (11)	5859 (11)	6087 (9)	51 (6)
C(88)	2807 (12)	3548 (11)	6299 (9)	54 (6)
C(89)	6220 (11)	6336 (10)	8385 (8)	40 (5)
C(91)	2405 (9)	2979 (10)	9543 (7)	33 (5)
C(92)	1113 (14)	6488 (14)	5284 (11)	77 (8)
C(94)	1347 (12)	6463 (13)	5824 (10)	62 (6)
C(95)	132 (12)	7926 (11)	7563 (10)	57 (6)
C(96)	7978 (11)	5734 (10)	6940 (9)	47 (6)
C(97)	2949 (12)	1678 (12)	9484 (9)	55 (6)
C(98)	874 (14)	4138 (14)	4626 (12)	80 (8)
C(99)	10372 (11)	5544 (10)	7837 (8)	47 (6)
C(101)	990 (12)	5820 (12)	5065 (10)	69 (7)
C(102)	583 (12)	8519 (12)	7706 (9)	58 (6)
C(103)	2536 (11)	2572 (11)	9968 (9)	50 (6)
C(104)	1822 (10)	6076 (10)	8759 (8)	40 (5)
C(105)	9937 (9)	5770 (9)	7439 (7)	32 (5)
C(106)	3053 (12)	2158 (11)	8115 (10)	54 (6)
C(107)	607 (12)	7501 (12)	9445 (10)	61 (7)
C(108)	1100 (11)	5239 (11)	5339 (9)	52 (6)
C(110)	2900 (11)	2023 (11)	9042 (9)	47 (6)
C(111)	-27 (12)	6929 (12)	8736 (9)	56 (6)
C(112)	5930 (11)	6954 (11)	8320 (8)	45 (5)
C(113)	874 (15)	3536 (16)	4772 (13)	88 (9)
C(114)	3672 (13)	4113 (12)	5929 (10)	61 (7)
C(117)	7652 (11)	5375 (10)	7348 (8)	45 (5)

C(120)	3496 (12)	3504 (12)	6197 (9)	54 (6)
C(121)	3133 (13)	1810 (14)	8493 (10)	66 (7)
C(122)	230 (14)	6912 (14)	9284 (11)	75 (8)
N(1)	3091 (8)	4483 (9)	5881 (6)	44 (4)
N(2)	5693 (8)	5892 (8)	8519 (6)	40 (4)
N(3)	2416 (7)	5711 (7)	8772 (5)	26 (4)
N(8)	3934 (8)	6941 (7)	8422 (6)	32 (4)
N(10)	4000 (7)	5508 (7)	7930 (5)	23 (3)
N(11)	-138 (7)	4621 (7)	6505 (5)	24 (3)
N(12)	4102 (7)	6129 (6)	9381 (5)	22 (3)
N(13)	4064 (7)	6626 (7)	9720 (6)	27 (4)
N(14)	5043 (7)	6230 (7)	8517 (6)	28 (4)
N(19)	2515 (8)	4196 (8)	6079 (7)	42 (4)
N(22)	2986 (7)	6097 (7)	8637 (5)	24 (3)
N(23)	453 (7)	4293 (7)	6514 (6)	28 (4)
N(25)	4072 (7)	5032 (7)	8841 (5)	22 (3)
N(28)	1533 (7)	3517 (7)	6579 (6)	25 (3)
N(30)	2010 (7)	5083 (7)	7243 (6)	31 (4)
N(39)	1738 (7)	5090 (7)	6778 (6)	26 (3)
N(44)	3932 (7)	5654 (7)	7422 (5)	25 (3)
N(45)	1346 (8)	5252 (8)	5851 (7)	42 (4)
N(86)	1131 (9)	4016 (8)	5522 (7)	43 (4)
N(100)	1035 (11)	3443 (11)	5260 (9)	74 (6)
O(1)	4061 (8)	6953 (8)	7005 (6)	64 (4)
O(2)	4336 (10)	7267 (9)	6107 (8)	87 (6)
O(3)	3474 (8)	6300 (8)	6290 (7)	68 (5)
O(4)	9615 (6)	5906 (7)	6214 (5)	41 (3)
O(5)	911 (6)	9605 (6)	8858 (5)	36 (3)
O(6)	1267 (7)	3758 (6)	8619 (5)	44 (4)
O(7)	2149 (9)	4155 (8)	8020 (7)	73 (5)
O(8)	9460 (7)	6994 (7)	6680 (6)	50 (4)
O(9)	2378 (6)	4350 (7)	8945 (5)	42 (3)
O(10)	8501 (7)	6551 (7)	6098 (6)	52 (4)
O(11)	1993 (9)	9016 (9)	8590 (7)	74 (5)
O(12)	4108 (6)	8050 (6)	9555 (5)	32 (3)
O(13)	1379 (9)	9732 (9)	7938 (7)	80 (5)
O(14)	3152 (9)	9130 (8)	9281 (7)	0 (4)
O(15)	5496 (9)	8062 (8)	9383 (7)	69 (5)
O(16)	3177 (7)	5669 (7)	5388 (6)	52 (4)
O(17)	1061 (18)	2180 (16)	5683 (13)	63 (9)
C(151)	10 (30)	1710 (30)	5310 (20)	80 (17)
C(150)	581 (18)	2073 (15)	5747 (13)	14 (8)
O(20)	5130 (30)	2870 (30)	5950 (20)	150 (20)

**Table 9 : Longueurs et angles de liaison du composé [Fe(bpp)₂](ns)₂·4H₂O
·0,5EtOH à 120 K**

S(1)-O(2)	1.49 (2)	Fe(1)-N(14)	1.947 (14)
S(1)-O(3)	1.525 (17)	Fe(1)-N(22)	1.955 (13)
S(1)-O(1)	1.472 (17)	Fe(1)-N(25)	1.961 (13)
S(1)-C(2)	1.81 (2)	Fe(1)-N(8)	1.938 (14)
S(2)-O(8)	1.490 (15)	Fe(1)-N(10)	1.984 (14)
S(2)-O(4)	1.463 (13)	Fe(1)-N(12)	1.983 (14)
S(2)-O(10)	1.452 (15)	Fe(2)-N(45)	1.949 (16)
S(2)-C(48)	1.758 (18)	Fe(2)-N(23)	2.037 (14)
S(3)-O(6)	1.470 (14)	Fe(2)-N(28)	1.940 (14)
S(3)-O(9)	1.509 (14)	Fe(2)-N(39)	2.035 (14)
S(3)-O(7)	1.418 (18)	Fe(2)-N(19)	2.014 (16)
S(3)-C(75)	1.803 (19)	Fe(2)-N(86)	2.024 (18)
S(4)-O(11)	1.396 (18)	C(1)-C(2)	1.35 (3)
S(4)-O(5)	1.536 (14)	C(1)-C(12)	1.46 (4)
S(4)-O(13)	1.534 (19)	C(2)-C(3)	1.53 (4)
S(4)-C(49)	1.79 (2)	C(3)-C(9)	1.24 (4)

C(3) -C(4)	1.53(4)	C(71) -C(76)	1.43(3)
C(4) -C(5)	1.46(4)	C(74) -C(106)	1.49(3)
C(5) -C(6)	1.15(4)	C(74) -C(75)	1.36(3)
C(6) -C(10)	1.17(5)	C(76) -N(30)	1.30(2)
C(9) -C(14)	1.38(4)	C(77) -C(85)	1.47(3)
C(9) -C(10)	1.79(6)	C(77) -C(99)	1.46(3)
C(12) -C(14)	1.27(4)	C(80) -C(84)	1.47(3)
C(15) -N(12)	1.38(2)	C(81) -C(111)	1.37(3)
C(15) -C(72)	1.47(3)	C(82) -C(97)	1.34(3)
C(15) -C(24)	1.43(2)	C(82) -C(103)	1.34(3)
C(18) -N(10)	1.36(2)	C(83) -C(84)	1.28(3)
C(18) -C(47)	1.41(2)	C(87) -N(45)	1.35(3)
C(18) -C(56)	1.44(3)	C(87) -C(94)	1.38(3)
C(20) -C(32)	1.43(3)	C(88) -N(19)	1.49(3)
C(20) -C(67)	1.41(3)	C(88) -C(120)	1.31(3)
C(20) -N(22)	1.31(2)	C(89) -N(2)	1.35(2)
C(21) -C(78)	1.27(2)	C(89) -C(112)	1.33(3)
C(21) -C(53)	1.46(3)	C(91) -C(103)	1.37(3)
C(21) -N(23)	1.38(2)	C(92) -C(101)	1.44(3)
C(24) -N(25)	1.35(2)	C(92) -C(94)	1.44(3)
C(24) -C(58)	1.37(2)	C(95) -C(102)	1.47(3)
C(26) -C(47)	1.42(2)	C(96) -C(117)	1.40(3)
C(26) -C(35)	1.40(3)	C(97) -C(110)	1.32(3)
C(32) -N(8)	1.34(2)	C(98) -C(113)	1.24(3)
C(32) -C(83)	1.44(3)	C(99) -C(105)	1.37(3)
C(33) -C(50)	1.43(3)	C(101) -C(108)	1.35(3)
C(33) -C(105)	1.39(2)	C(104) -N(3)	1.31(2)
C(33) -C(48)	1.43(3)	C(106) -C(121)	1.19(3)
C(35) -C(58)	1.39(3)	C(107) -C(122)	1.41(3)
C(37) -C(72)	1.33(2)	C(108) -N(45)	1.38(3)
C(37) -N(13)	1.34(2)	C(110) -C(121)	1.53(3)
C(38) -N(14)	1.36(2)	C(111) -C(122)	1.47(3)
C(38) -C(40)	1.38(3)	C(113) -N(100)	1.29(3)
C(38) -C(112)	1.37(3)	C(114) -C(120)	1.41(3)
C(40) -C(80)	1.43(3)	C(114) -N(1)	1.30(3)
C(40) -N(8)	1.42(2)	N(1) -N(19)	1.31(2)
C(41) -N(28)	1.47(2)	N(2) -N(14)	1.37(2)
C(41) -C(88)	1.50(3)	N(3) -N(22)	1.347(18)
C(41) -C(79)	1.31(3)	N(10) -N(44)	1.333(18)
C(43) -C(49)	1.41(3)	N(11) -N(23)	1.270(18)
C(43) -C(60)	1.47(3)	N(12) -N(13)	1.305(18)
C(43) -C(81)	1.46(3)	N(30) -N(39)	1.288(19)
C(46) -C(91)	1.41(3)	N(86) -N(100)	1.32(2)
C(46) -C(75)	1.47(3)	O(17) -C(150)	0.93(4)
C(46) -C(110)	1.47(3)	C(151) -C(151) #1	1.57(11)
C(47) -N(25)	1.31(2)	C(151) -C(150)	1.69(7)
C(48) -C(96)	1.49(3)	C(151) -C(150) #1	2.98(6)
C(49) -C(102)	1.39(3)	C(150) -C(151) #1	2.98(6)
C(50) -C(61)	1.45(3)		
C(50) -C(85)	1.43(3)		
C(51) -N(44)	1.34(2)		
C(51) -C(56)	1.40(3)		
C(53) -N(28)	1.32(2)		
C(53) -C(70)	1.37(3)		
C(60) -C(107)	1.34(3)		
C(61) -C(117)	1.36(3)		
C(63) -N(39)	1.26(2)		
C(63) -C(71)	1.42(3)		
C(63) -C(87)	1.47(3)		
C(64) -N(86)	1.39(3)		
C(64) -C(108)	1.49(3)		
C(64) -C(98)	1.55(4)		
C(65) -C(95)	1.21(3)		
C(65) -C(81)	1.45(3)		
C(66) -C(79)	1.37(3)		
C(66) -C(70)	1.47(3)		
C(67) -C(104)	1.29(3)		
C(69) -N(11)	1.40(2)		
C(69) -C(78)	1.40(3)		

O(2)-S(1)-O(3)	113.3(11)	C(9)-C(14)-C(12)	110(3)
O(2)-S(1)-O(1)	110.0(11)	N(12)-C(15)-C(72)	106.4(14)
O(3)-S(1)-O(1)	111.2(10)	N(12)-C(15)-C(24)	116.0(14)
O(2)-S(1)-C(2)	107.8(11)	C(72)-C(15)-C(24)	137.6(16)
O(3)-S(1)-C(2)	111.2(10)	N(10)-C(18)-C(47)	116.1(16)
O(1)-S(1)-C(2)	102.8(10)	N(10)-C(18)-C(56)	109.3(16)
O(8)-S(2)-O(4)	112.7(8)	C(47)-C(18)-C(56)	134.5(16)
O(8)-S(2)-O(10)	113.8(8)	C(32)-C(20)-C(67)	137.6(18)
O(4)-S(2)-O(10)	113.3(8)	C(32)-C(20)-N(22)	115.1(16)
O(8)-S(2)-C(48)	106.3(9)	C(67)-C(20)-N(22)	107.3(16)
O(4)-S(2)-C(48)	101.7(8)	C(78)-C(21)-C(53)	136.1(19)
O(10)-S(2)-C(48)	107.9(9)	C(78)-C(21)-N(23)	110.1(17)
O(6)-S(3)-O(9)	114.2(8)	C(53)-C(21)-N(23)	113.8(16)
O(6)-S(3)-O(7)	110.9(9)	N(25)-C(24)-C(58)	120.8(15)
O(9)-S(3)-O(7)	112.0(9)	N(25)-C(24)-C(15)	112.6(14)
O(6)-S(3)-C(75)	105.9(8)	C(58)-C(24)-C(15)	126.6(16)
O(9)-S(3)-C(75)	107.6(8)	C(47)-C(26)-C(35)	118.0(17)
O(7)-S(3)-C(75)	105.7(9)	N(8)-C(32)-C(20)	111.5(16)
O(11)-S(4)-O(5)	111.0(10)	N(8)-C(32)-C(83)	115.6(17)
O(11)-S(4)-O(13)	113.3(10)	C(20)-C(32)-C(83)	132.7(18)
O(5)-S(4)-O(13)	110.5(9)	C(50)-C(33)-C(105)	118.7(17)
O(11)-S(4)-C(49)	108.9(10)	C(50)-C(33)-C(48)	117.5(16)
O(5)-S(4)-C(49)	104.5(9)	C(105)-C(33)-C(48)	123.8(16)
O(13)-S(4)-C(49)	108.2(11)	C(58)-C(35)-C(26)	121.3(19)
N(14)-Fe(1)-N(22)	158.8(6)	C(72)-C(37)-N(13)	109.4(17)
N(14)-Fe(1)-N(25)	103.8(6)	N(14)-C(38)-C(40)	112.6(16)
N(22)-Fe(1)-N(25)	97.4(5)	N(14)-C(38)-C(112)	109.5(16)
N(14)-Fe(1)-N(8)	79.8(6)	C(40)-C(38)-C(112)	137.7(18)
N(22)-Fe(1)-N(8)	79.0(6)	C(80)-C(40)-N(8)	115.4(16)
N(25)-Fe(1)-N(8)	175.7(6)	C(80)-C(40)-C(38)	130.0(18)
N(14)-Fe(1)-N(10)	91.5(6)	N(8)-C(40)-C(38)	114.4(16)
N(22)-Fe(1)-N(10)	93.1(6)	N(28)-C(41)-C(88)	113.0(17)
N(25)-Fe(1)-N(10)	79.0(6)	N(28)-C(41)-C(79)	119.1(18)
N(8)-Fe(1)-N(10)	103.3(6)	C(88)-C(41)-C(79)	128(2)
N(14)-Fe(1)-N(12)	92.2(6)	C(49)-C(43)-C(60)	124.0(19)
N(22)-Fe(1)-N(12)	90.6(6)	C(49)-C(43)-C(81)	117.9(19)
N(25)-Fe(1)-N(12)	80.7(6)	C(60)-C(43)-C(81)	118.0(18)
N(8)-Fe(1)-N(12)	97.0(6)	C(91)-C(46)-C(75)	123.8(17)
N(10)-Fe(1)-N(12)	159.7(5)	C(91)-C(46)-C(110)	116.9(18)
N(45)-Fe(2)-N(23)	98.9(6)	C(75)-C(46)-C(110)	119.3(18)
N(45)-Fe(2)-N(28)	176.8(6)	N(25)-C(47)-C(26)	118.3(15)
N(23)-Fe(2)-N(28)	78.6(6)	N(25)-C(47)-C(18)	112.6(14)
N(45)-Fe(2)-N(39)	77.3(6)	C(26)-C(47)-C(18)	129.1(16)
N(23)-Fe(2)-N(39)	91.7(6)	C(96)-C(48)-C(33)	120.5(16)
N(28)-Fe(2)-N(39)	104.6(6)	C(96)-C(48)-S(2)	115.9(14)
N(45)-Fe(2)-N(19)	100.5(6)	C(33)-C(48)-S(2)	123.6(13)
N(23)-Fe(2)-N(19)	160.6(6)	C(102)-C(49)-C(43)	124(2)
N(28)-Fe(2)-N(19)	82.1(6)	C(102)-C(49)-S(4)	114.3(17)
N(39)-Fe(2)-N(19)	91.1(6)	C(43)-C(49)-S(4)	121.9(17)
N(45)-Fe(2)-N(86)	81.4(7)	C(61)-C(50)-C(33)	118.7(17)
N(23)-Fe(2)-N(86)	90.7(6)	C(61)-C(50)-C(85)	121.9(17)
N(28)-Fe(2)-N(86)	96.7(6)	C(33)-C(50)-C(85)	119.1(17)
N(39)-Fe(2)-N(86)	158.7(6)	N(44)-C(51)-C(56)	108.2(18)
N(19)-Fe(2)-N(86)	93.6(7)	N(28)-C(53)-C(21)	112.3(16)
C(2)-C(1)-C(12)	114(2)	N(28)-C(53)-C(70)	121.2(17)
C(1)-C(2)-C(3)	116(2)	C(21)-C(53)-C(70)	126.5(18)
C(1)-C(2)-S(1)	117.7(19)	C(51)-C(56)-C(18)	103.5(16)
C(3)-C(2)-S(1)	126(2)	C(35)-C(58)-C(24)	117.2(18)
C(2)-C(3)-C(9)	119(3)	C(107)-C(60)-C(43)	117(2)
C(2)-C(3)-C(4)	113(3)	C(117)-C(61)-C(50)	125.1(18)
C(9)-C(3)-C(4)	128(3)	N(39)-C(63)-C(71)	114.0(19)
C(5)-C(4)-C(3)	117(3)	N(39)-C(63)-C(87)	119.4(19)
C(6)-C(5)-C(4)	123(4)	C(71)-C(63)-C(87)	126.6(18)
C(10)-C(6)-C(5)	120(5)	N(86)-C(64)-C(108)	115(2)
C(14)-C(9)-C(3)	130(4)	N(86)-C(64)-C(98)	106(2)
C(14)-C(9)-C(10)	131(3)	C(108)-C(64)-C(98)	139(2)
C(3)-C(9)-C(10)	100(3)	C(95)-C(65)-C(81)	124(2)
C(6)-C(10)-C(9)	131(5)	C(79)-C(66)-C(70)	121(2)
C(14)-C(12)-C(1)	132(3)	C(104)-C(67)-C(20)	107.2(19)

N(11) -C(69) -C(78)	103.0 (16)	C(114) -C(120) -C(88)	106 (2)
C(66) -C(70) -C(53)	116.9 (19)	C(110) -C(121) -C(106)	124 (3)
C(76) -C(71) -C(63)	97.1 (17)	C(111) -C(122) -C(107)	115 (2)
C(37) -C(72) -C(15)	104.8 (17)	N(19) -N(1) -C(114)	113.6 (18)
C(106) -C(74) -C(75)	113 (2)	N(14) -N(2) -C(89)	108.9 (15)
C(74) -C(75) -C(46)	123.8 (18)	N(22) -N(3) -C(104)	110.3 (14)
C(74) -C(75) -S(3)	114.6 (16)	C(40) -N(8) -C(32)	127.1 (15)
C(46) -C(75) -S(3)	121.5 (14)	C(40) -N(8) -Fe(1)	114.9 (11)
N(30) -C(76) -C(71)	110.2 (18)	C(32) -N(8) -Fe(1)	117.9 (12)
C(85) -C(77) -C(99)	118.3 (19)	C(18) -N(10) -N(44)	107.0 (14)
C(69) -C(78) -C(21)	108.9 (18)	C(18) -N(10) -Fe(1)	113.7 (12)
C(66) -C(79) -C(41)	121 (2)	N(44) -N(10) -Fe(1)	139.2 (11)
C(84) -C(80) -C(40)	116.1 (19)	C(69) -N(11) -N(23)	110.6 (14)
C(111) -C(81) -C(43)	121 (2)	N(13) -N(12) -C(15)	106.9 (13)
C(111) -C(81) -C(65)	123 (2)	N(13) -N(12) -Fe(1)	139.1 (11)
C(43) -C(81) -C(65)	115.7 (18)	C(15) -N(12) -Fe(1)	113.4 (10)
C(97) -C(82) -C(103)	117 (2)	N(12) -N(13) -C(37)	112.4 (14)
C(84) -C(83) -C(32)	122 (2)	N(2) -N(14) -C(38)	105.3 (14)
C(80) -C(84) -C(83)	124 (2)	N(2) -N(14) -Fe(1)	136.4 (11)
C(77) -C(85) -C(50)	120.3 (18)	C(38) -N(14) -Fe(1)	118.0 (11)
N(45) -C(87) -C(94)	120 (2)	C(88) -N(19) -N(1)	102.4 (15)
N(45) -C(87) -C(63)	106.7 (18)	C(88) -N(19) -Fe(2)	116.1 (12)
C(94) -C(87) -C(63)	133 (2)	N(1) -N(19) -Fe(2)	141.2 (13)
N(19) -C(88) -C(41)	110.5 (17)	N(3) -N(22) -C(20)	106.5 (13)
N(19) -C(88) -C(120)	109.6 (19)	N(3) -N(22) -Fe(1)	136.7 (11)
C(41) -C(88) -C(120)	140 (2)	C(20) -N(22) -Fe(1)	116.3 (11)
N(2) -C(89) -C(112)	108.9 (18)	N(11) -N(23) -C(21)	107.4 (14)
C(46) -C(91) -C(103)	116.8 (19)	N(11) -N(23) -Fe(2)	138.2 (12)
C(101) -C(92) -C(94)	113 (2)	C(21) -N(23) -Fe(2)	114.2 (11)
C(87) -C(94) -C(92)	123 (2)	C(24) -N(25) -C(47)	124.4 (14)
C(65) -C(95) -C(102)	125 (3)	C(24) -N(25) -Fe(1)	117.1 (11)
C(48) -C(96) -C(117)	120.2 (19)	C(47) -N(25) -Fe(1)	118.5 (11)
C(82) -C(97) -C(110)	125 (2)	C(53) -N(28) -C(41)	121.0 (15)
C(113) -C(98) -C(64)	102 (3)	C(53) -N(28) -Fe(2)	120.8 (12)
C(105) -C(99) -C(77)	117.7 (19)	C(41) -N(28) -Fe(2)	117.7 (11)
C(108) -C(101) -C(92)	123 (2)	C(76) -N(30) -N(39)	110.8 (16)
C(49) -C(102) -C(95)	114 (2)	C(63) -N(39) -N(30)	107.8 (16)
C(91) -C(103) -C(82)	126 (2)	C(63) -N(39) -Fe(2)	114.9 (14)
N(3) -C(104) -C(67)	108.6 (18)	N(30) -N(39) -Fe(2)	136.9 (11)
C(99) -C(105) -C(33)	125.8 (18)	C(51) -N(44) -N(10)	112.0 (15)
C(74) -C(106) -C(121)	128 (3)	C(87) -N(45) -C(108)	119.6 (18)
C(60) -C(107) -C(122)	128 (3)	C(87) -N(45) -Fe(2)	121.7 (15)
N(45) -C(108) -C(101)	122 (2)	C(108) -N(45) -Fe(2)	118.7 (14)
N(45) -C(108) -C(64)	111 (2)	N(100) -N(86) -C(64)	103.8 (19)
C(101) -C(108) -C(64)	127 (2)	N(100) -N(86) -Fe(2)	142.6 (16)
C(121) -C(110) -C(97)	129 (2)	C(64) -N(86) -Fe(2)	113.1 (15)
C(121) -C(110) -C(46)	112.4 (19)	N(86) -N(100) -C(113)	113 (2)
C(97) -C(110) -C(46)	119 (2)	C(151)#1 -C(151) -C(150)	132 (5)
C(122) -C(111) -C(81)	121 (2)	C(151)#1 -C(151) -C(150)#1	5 (3)
C(89) -C(112) -C(38)	107.0 (19)	C(150) -C(151) -C(150)#1	136 (3)
C(98) -C(113) -N(100)	115 (3)	O(17) -C(150) -C(151)	125 (4)
C(120) -C(114) -N(1)	109 (2)	O(17) -C(150) -C(151)#1	104 (3)
C(61) -C(117) -C(96)	118.0 (19)	C(151) -C(150) -C(151)#1	23 (3)

Table 10 : Données cristallographiques du composé [FeL³](BF₄)₂·H₂O

Formule empirique	C ₃₀ H ₄₂ B ₂ F ₈ Fe N ₆ O ₅
Masse moléculaire (g/mol)	796.17
Température (K)	293(2) K
λ(Å)	0.71073 Å
Système cristallin	orthorhombic
Groupe d'espace	Pbca
Paramètres de maille(Å)	a = 35.8964(6) Å α = 90°. b = 18.1865(2) Å β = 90°. c = 11.19370(10) Å γ = 90°.
Volume (Å ³)	7307.58(16) Å ³
Z	8
Densité calculé	1.447 Mg/m ³
Coefficient d'absorption	0.500 mm ⁻¹
F(000)	3296
Taille du cristal	0.33 x 0.33 x 0.25 mm ³
Domaine angulaire de l'enregistrement	1.13 to 27.10°.
Indices	-46<=h<=46, -23<=k<=23, -13<=l<=14
Nb. De réflexions enregistrées	40687
Nb. De réflexions indépendantes	7988 [R(int) = 0.0573]
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données/contraintes/paramètres	7988 / 0 / 542
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Indice final R [I 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1283
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.1045, wR2 = 0.1534
Δρ _{min} (e/Å ³)	-0.257
Δρ _{max} (e/Å ³)	0.431

Table 11 : Coordonnées atomiques (x 10⁴) du composé [FeL³](BF₄)₂·H₂O

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1030(1)	3540(1)	61(3)	46(1)
C(2)	802(1)	3736(2)	1104(3)	47(1)
C(3)	544(1)	3308(2)	1705(3)	64(1)
C(4)	364(1)	3603(2)	2673(4)	79(1)
C(5)	435(1)	4304(2)	3050(3)	72(1)
C(6)	698(1)	4720(2)	2434(3)	54(1)
C(7)	834(1)	5460(2)	2689(3)	59(1)
C(8)	677(1)	5881(2)	3722(4)	92(1)
C(9)	1540(1)	5874(2)	-1069(3)	49(1)
C(10)	1810(1)	6281(2)	-1640(3)	66(1)
C(11)	2160(1)	6313(2)	-1163(4)	76(1)
C(12)	2244(1)	5933(2)	-129(4)	66(1)
C(13)	1967(1)	5529(2)	422(3)	48(1)
C(14)	1991(1)	5085(2)	1519(3)	49(1)
C(15)	2348(1)	5054(2)	2193(4)	73(1)
C(16)	1518(1)	3937(2)	-1242(3)	54(1)
C(17)	1895(1)	3674(2)	-836(3)	60(1)
C(18)	2163(1)	2687(2)	291(4)	88(1)
C(19)	2102(1)	2634(2)	1585(4)	91(1)
C(20)	1695(1)	3480(2)	2549(3)	70(1)
C(21)	1660(1)	4284(2)	2841(3)	64(1)
C(22)	1149(1)	5769(1)	-1402(3)	49(1)
C(24)	558(1)	5266(2)	-823(3)	52(1)

C (25)	328 (1)	5818 (2)	-121 (4)	68 (1)
C (26)	248 (1)	7113 (2)	102 (5)	108 (2)
C (28)	1115 (1)	6959 (2)	1237 (4)	67 (1)
C (29)	1267 (1)	6411 (2)	2106 (3)	60 (1)
C (30)	968 (1)	2820 (2)	-551 (3)	67 (1)
C (31)	1005 (1)	6084 (2)	-2561 (3)	77 (1)
Fe (1)	1249 (1)	4970 (1)	716 (1)	36 (1)
N (1)	1267 (1)	4045 (1)	-232 (2)	41 (1)
N (2)	1621 (1)	5508 (1)	-48 (2)	41 (1)
N (3)	959 (1)	5393 (1)	-632 (2)	41 (1)
N (4)	1682 (1)	4750 (1)	1775 (2)	46 (1)
N (5)	1091 (1)	5686 (1)	1954 (2)	48 (1)
N (6)	879 (1)	4426 (1)	1482 (2)	42 (1)
O (1)	1847 (1)	2966 (1)	-330 (2)	68 (1)
O (3)	396 (1)	6523 (1)	-599 (3)	86 (1)
O (4)	743 (1)	7118 (1)	1551 (3)	86 (1)
O (2)	2053 (1)	3343 (1)	2110 (2)	77 (1)
F (4A)	2011 (3)	6579 (6)	3736 (7)	121 (4)
O (5)	1677 (2)	4306 (3)	5898 (4)	216 (3)
F (3A)	1749 (6)	6784 (6)	5351 (16)	221 (8)
F (1A)	1627 (3)	5739 (5)	4444 (9)	144 (3)
F (2A)	2157 (3)	5838 (10)	5278 (13)	168 (6)
B (1)	1874 (2)	6270 (7)	4839 (7)	124 (3)
F (5A)	327 (3)	1477 (6)	653 (7)	103 (3)
F (6A)	449 (4)	359 (6)	1198 (10)	154 (6)
B (2)	492 (3)	1041 (3)	1488 (7)	112 (2)
F (7A)	272 (4)	1150 (7)	2611 (12)	212 (7)
C (27)	551 (1)	7541 (2)	671 (5)	108 (2)
F (8A)	816 (4)	1115 (9)	1815 (13)	244 (8)
F (1B)	1513 (3)	6197 (15)	4951 (10)	230 (9)
F (3B)	1970 (4)	6725 (11)	5688 (8)	196 (9)
F (4B)	2003 (4)	6355 (12)	3790 (15)	244 (10)
F (2B)	1976 (9)	5625 (13)	5340 (30)	430 (20)
F (6B)	876 (4)	994 (7)	813 (15)	229 (5)
F (8B)	554 (7)	1223 (8)	2491 (10)	273 (13)
F (5B)	384 (5)	1549 (6)	857 (15)	207 (8)
F (7B)	330 (4)	398 (7)	1317 (14)	155 (6)

Table 12 : Longueurs et angles de liaison du composé $[\text{FeL}^3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

C (1) -N (1)	1.295 (3)	C (18) -O (1)	1.423 (4)
C (1) -C (2)	1.469 (4)	C (18) -C (19)	1.469 (6)
C (1) -C (30)	1.494 (4)	C (19) -O (2)	1.428 (4)
C (2) -N (6)	1.351 (3)	C (20) -O (2)	1.398 (4)
C (2) -C (3)	1.385 (4)	C (20) -C (21)	1.502 (5)
C (3) -C (4)	1.372 (5)	C (21) -N (4)	1.465 (4)
C (4) -C (5)	1.365 (5)	C (22) -N (3)	1.293 (3)
C (5) -C (6)	1.394 (4)	C (22) -C (31)	1.509 (4)
C (6) -N (6)	1.357 (4)	C (24) -N (3)	1.474 (4)
C (6) -C (7)	1.461 (5)	C (24) -C (25)	1.520 (5)
C (7) -N (5)	1.303 (4)	C (25) -O (3)	1.411 (4)
C (7) -C (8)	1.497 (4)	C (26) -O (3)	1.432 (5)
C (9) -N (2)	1.353 (4)	C (26) -C (27)	1.480 (5)
C (9) -C (10)	1.377 (4)	C (28) -O (4)	1.410 (4)
C (9) -C (22)	1.467 (4)	C (28) -C (29)	1.497 (5)
C (10) -C (11)	1.366 (5)	C (29) -N (5)	1.471 (4)
C (11) -C (12)	1.381 (5)	Fe (1) -N (2)	1.864 (2)
C (12) -C (13)	1.384 (4)	Fe (1) -N (6)	1.864 (2)
C (13) -N (2)	1.349 (4)	Fe (1) -N (5)	1.983 (2)
C (13) -C (14)	1.471 (4)	Fe (1) -N (3)	1.987 (2)
C (14) -N (4)	1.299 (4)	Fe (1) -N (1)	1.990 (2)
C (14) -C (15)	1.489 (4)	Fe (1) -N (4)	1.996 (2)
C (16) -N (1)	1.460 (4)	O (4) -C (27)	1.426 (5)
C (16) -C (17)	1.502 (4)	F (4A) -B (1)	1.443 (12)
C (17) -O (1)	1.417 (4)	F (3A) -F (3B)	0.89 (2)

F(3A) - B(1)	1.186 (12)	F(5A) - B(2)	1.361 (11)
F(3A) - F(1B)	1.432 (19)	F(6A) - B(2)	1.291 (12)
F(1A) - F(1B)	1.09 (2)	B(2) - F(8B)	1.191 (11)
F(1A) - B(1)	1.383 (12)	B(2) - F(5B)	1.226 (14)
F(1A) - F(2B)	1.62 (3)	B(2) - F(8A)	1.226 (13)
F(2A) - F(2B)	0.76 (3)	B(2) - F(7B)	1.321 (12)
F(2A) - B(1)	1.374 (16)	B(2) - F(7A)	1.496 (14)
B(1) - F(4B)	1.272 (17)	B(2) - F(6B)	1.574 (16)
B(1) - F(3B)	1.307 (16)	F(7A) - F(8B)	1.03 (2)
B(1) - F(1B)	1.308 (12)	F(8A) - F(6B)	1.163 (17)
B(1) - F(2B)	1.35 (2)	F(8A) - F(8B)	1.22 (2)

N(1) - C(1) - C(2)	113.2 (2)	C(7) - N(5) - Fe(1)	115.8 (2)
N(1) - C(1) - C(30)	127.1 (3)	C(29) - N(5) - Fe(1)	123.2 (2)
C(2) - C(1) - C(30)	119.7 (3)	C(2) - N(6) - C(6)	120.9 (2)
N(6) - C(2) - C(3)	120.4 (3)	C(2) - N(6) - Fe(1)	119.56 (19)
N(6) - C(2) - C(1)	111.2 (2)	C(6) - N(6) - Fe(1)	119.5 (2)
C(3) - C(2) - C(1)	128.4 (3)	C(17) - O(1) - C(18)	115.0 (3)
C(4) - C(3) - C(2)	118.6 (3)	C(25) - O(3) - C(26)	114.1 (3)
C(5) - C(4) - C(3)	121.5 (3)	C(28) - O(4) - C(27)	113.3 (3)
C(4) - C(5) - C(6)	118.6 (3)	C(20) - O(2) - C(19)	114.8 (3)
N(6) - C(6) - C(5)	120.0 (3)	F(3B) - F(3A) - B(1)	76.7 (14)
N(6) - C(6) - C(7)	110.9 (3)	F(3B) - F(3A) - F(1B)	125 (2)
C(5) - C(6) - C(7)	129.1 (3)	B(1) - F(3A) - F(1B)	59.1 (8)
N(5) - C(7) - C(6)	113.8 (3)	F(1B) - F(1A) - B(1)	62.6 (10)
N(5) - C(7) - C(8)	126.4 (3)	F(1B) - F(1A) - F(2B)	93.7 (13)
C(6) - C(7) - C(8)	119.8 (3)	B(1) - F(1A) - F(2B)	52.8 (11)
N(2) - C(9) - C(10)	120.4 (3)	F(2B) - F(2A) - B(1)	72 (2)
N(2) - C(9) - C(22)	110.8 (2)	F(3A) - B(1) - F(4B)	119.3 (15)
C(10) - C(9) - C(22)	128.7 (3)	F(3A) - B(1) - F(3B)	41.3 (11)
C(11) - C(10) - C(9)	119.2 (3)	F(4B) - B(1) - F(3B)	119.8 (13)
C(10) - C(11) - C(12)	120.6 (3)	F(3A) - B(1) - F(1B)	69.9 (11)
C(11) - C(12) - C(13)	118.8 (3)	F(4B) - B(1) - F(1B)	117.6 (10)
N(2) - C(13) - C(12)	120.2 (3)	F(3B) - B(1) - F(1B)	104.8 (12)
N(2) - C(13) - C(14)	111.4 (2)	F(3A) - B(1) - F(2B)	125.8 (17)
C(12) - C(13) - C(14)	128.4 (3)	F(4B) - B(1) - F(2B)	113.1 (17)
N(4) - C(14) - C(13)	113.1 (3)	F(3B) - B(1) - F(2B)	100.1 (14)
N(4) - C(14) - C(15)	127.3 (3)	F(1B) - B(1) - F(2B)	98.1 (18)
C(13) - C(14) - C(15)	119.7 (3)	F(3A) - B(1) - F(2A)	123.9 (14)
N(1) - C(16) - C(17)	111.4 (3)	F(4B) - B(1) - F(2A)	97.5 (11)
O(1) - C(17) - C(16)	107.5 (3)	F(3B) - B(1) - F(2A)	84.6 (10)
O(1) - C(18) - C(19)	112.7 (3)	F(1B) - B(1) - F(2A)	129.7 (13)
O(2) - C(19) - C(18)	111.3 (3)	F(2B) - B(1) - F(2A)	32.3 (14)
O(2) - C(20) - C(21)	109.1 (3)	F(3A) - B(1) - F(1A)	117.4 (13)
N(4) - C(21) - C(20)	112.4 (3)	F(4B) - B(1) - F(1A)	91.5 (11)
N(3) - C(22) - C(9)	113.8 (3)	F(3B) - B(1) - F(1A)	147.5 (10)
N(3) - C(22) - C(31)	126.4 (3)	F(1B) - B(1) - F(1A)	47.6 (10)
C(9) - C(22) - C(31)	119.8 (3)	F(2B) - B(1) - F(1A)	72.7 (14)
N(3) - C(24) - C(25)	110.7 (2)	F(2A) - B(1) - F(1A)	100.9 (12)
O(3) - C(25) - C(24)	108.0 (3)	F(3A) - B(1) - F(4A)	103.7 (12)
O(3) - C(26) - C(27)	110.9 (3)	F(4B) - B(1) - F(4A)	15.9 (13)
O(4) - C(28) - C(29)	108.7 (3)	F(3B) - B(1) - F(4A)	106.5 (10)
N(5) - C(29) - C(28)	111.4 (3)	F(1B) - B(1) - F(4A)	117.4 (9)
N(2) - Fe(1) - N(6)	179.59 (10)	F(2B) - B(1) - F(4A)	127.0 (16)
N(2) - Fe(1) - N(5)	100.35 (10)	F(2A) - B(1) - F(4A)	106.1 (9)
N(6) - Fe(1) - N(5)	79.91 (10)	F(1A) - B(1) - F(4A)	102.6 (8)
N(2) - Fe(1) - N(3)	79.77 (10)	F(8B) - B(2) - F(5B)	113.2 (13)
N(6) - Fe(1) - N(3)	100.52 (10)	F(8B) - B(2) - F(8A)	60.7 (11)
N(5) - Fe(1) - N(3)	97.32 (9)	F(5B) - B(2) - F(8A)	112.9 (13)
N(2) - Fe(1) - N(1)	100.09 (9)	F(8B) - B(2) - F(6A)	121.7 (11)
N(6) - Fe(1) - N(1)	79.65 (10)	F(5B) - B(2) - F(6A)	122.7 (11)
N(5) - Fe(1) - N(1)	159.56 (10)	F(8A) - B(2) - F(6A)	107.1 (12)
N(3) - Fe(1) - N(1)	86.54 (9)	F(8B) - B(2) - F(7B)	117.7 (11)
N(2) - Fe(1) - N(4)	79.61 (10)	F(5B) - B(2) - F(7B)	116.4 (11)
N(6) - Fe(1) - N(4)	100.09 (10)	F(8A) - B(2) - F(7B)	123.9 (12)
N(5) - Fe(1) - N(4)	86.46 (10)	F(6A) - B(2) - F(7B)	20.0 (11)
N(3) - Fe(1) - N(4)	159.39 (10)	F(8B) - B(2) - F(5A)	124.6 (13)
N(1) - Fe(1) - N(4)	96.99 (9)	F(5B) - B(2) - F(5A)	13.6 (11)
C(1) - N(1) - C(16)	120.4 (2)	F(8A) - B(2) - F(5A)	123.7 (12)
C(1) - N(1) - Fe(1)	116.28 (19)	F(6A) - B(2) - F(5A)	109.5 (9)
C(16) - N(1) - Fe(1)	123.24 (18)	F(7B) - B(2) - F(5A)	102.9 (9)
C(13) - N(2) - C(9)	120.8 (2)	F(8B) - B(2) - F(7A)	43.2 (12)
C(13) - N(2) - Fe(1)	119.67 (19)	F(5B) - B(2) - F(7A)	102.6 (11)
C(9) - N(2) - Fe(1)	119.52 (19)	F(8A) - B(2) - F(7A)	103.6 (11)
C(22) - N(3) - C(24)	120.0 (2)	F(6A) - B(2) - F(7A)	105.9 (9)
C(22) - N(3) - Fe(1)	115.9 (2)	F(7B) - B(2) - F(7A)	90.3 (11)
C(24) - N(3) - Fe(1)	124.06 (18)	F(5A) - B(2) - F(7A)	105.7 (8)
C(14) - N(4) - C(21)	119.8 (3)	F(8B) - B(2) - F(6B)	107.7 (15)
C(14) - N(4) - Fe(1)	116.1 (2)	F(5B) - B(2) - F(6B)	92.4 (11)
C(21) - N(4) - Fe(1)	123.9 (2)	F(8A) - B(2) - F(6B)	47.1 (8)
C(7) - N(5) - C(29)	120.8 (3)	F(6A) - B(2) - F(6B)	86.1 (10)

F(7B)-B(2)-F(6B) 105.5(10)
F(5A)-B(2)-F(6B) 94.7(8)
F(7A)-B(2)-F(6B) 150.7(10)
F(8B)-F(7A)-B(2) 52.4(9)
O(4)-C(27)-C(26) 111.6(3)
F(6B)-F(8A)-F(8B) 140.3(16)
F(6B)-F(8A)-B(2) 82.3(10)
F(8B)-F(8A)-B(2) 58.2(10)
F(1A)-F(1B)-B(1) 69.9(11)
F(1A)-F(1B)-F(3A) 120.9(13)

B(1)-F(1B)-F(3A) 51.0(8)
F(3A)-F(3B)-B(1) 62.0(11)
F(2A)-F(2B)-B(1) 75(3)
F(2A)-F(2B)-F(1A) 122(3)
B(1)-F(2B)-F(1A) 54.5(10)
F(8A)-F(6B)-B(2) 50.5(9)
F(7A)-F(8B)-B(2) 84.5(15)
F(7A)-F(8B)-F(8A) 144.7(15)
B(2)-F(8B)-F(8A) 61.1(9)

Publications



ELSEVIER

14 July 2000

Chemical Physics Letters 324 (2000) 321–329

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Second-order non-linear optical response of metallo-organic compounds: towards switchable materials

Jean-Baptiste Gaudry ^{a,e}, Laurence Capes ^{b,c}, Pierre Langot ^a, Sylvia Marcén ^b,
Matthias Kollmannsberger ^b, Olivier Lavastre ^d, Eric Freysz ^{a,e},
Jean-François Létard ^{b,*}, Olivier Kahn ^b

^a Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, UMR CNRS / Université No. 5796, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence, France

^b Laboratoire des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS No 9048, F-33608 Pessac, France

^c Motorola Centre de Recherche, Espace Technologique Saint Aubin, F-91193 Gif, France

^d Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes, France

^e CEA-CESTA BP2, 33114 Barp, France

Received 23 March 2000

This paper is dedicated in memory of Olivier Kahn who died on 8 December 1999.

Abstract

A series of coordination compounds, $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, with large aromatic ligands (PM-L) and a divalent metal ion ($M^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ and Zn) have been synthesized. The magnetic data are consistent with divalent metal ions in an octahedral ligand field environment. Hyper-Rayleigh scattering measurements show an enhancement of the molecular hyperpolarizabilities (β) from Ni compounds (with two unpaired electrons) to Mn compounds (five unpaired electrons). In the case of the Fe(II) metal ion, the influence of the ligand on the β values is reported. This work provides attractive information for the design of switchable materials based on the spin-crossover phenomenon. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Second-order non-linear optical (SONLO) materials have recently attracted much interest because of their potential applications in emerging optoelectronic technologies [1]. Investigations were focused

initially on purely inorganic systems which were the first solids to demonstrate SONLO properties [2]. Attention was later directed towards organic materials. On the basis of a two-state model [3], donor-acceptor substituted π -systems have been synthesized and provide large SONLO responses. However, one major drawback of these push/pull substituted molecules is that strong non-linearities are often antagonized by a strong electronic absorption in the visible region. In an alternative way,

* Corresponding author. E-mail:
letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

octupolar molecules belonging to T_d , D_{3h} or C_{2v} symmetry groups have attracted attention since significant SONLO molecular β values could be achieved with non-dipolar molecules [4]. Coordination compounds are extremely promising since NLO active ligands around the metal ion give highly symmetrical molecules and display metal-to-ligand (MLCT) or ligand-to-metal (LMCT) or metal-centered (MCCT) charge-transfer transitions in addition to the traditional $\pi-\pi^*$ transitions of the conjugated system. Moreover, the symmetry properties of d-orbitals in coordination compounds are different from the s- and p-orbitals, usually found in organic molecules [5].

Coordination compounds are especially interesting because they may be used to design switchable non-linear optical materials. The concept of molecular switches has recently attracted great interest from a variety of perspectives [6,7]. Up to now, switchable SONLO responses of organic compounds have been obtained by photoisomerization [8], phototautomerization [9] or photocyclization [10]. The first example of coordination compounds – based on a molecular switch – was demonstrated by Sakaguchi on a ruthenium(II) derivative in Langmuir–Blodgett (LB) films [11]. Coe et al. later used the redox-switching of the Ru metal center to design various switchable SONLO compounds [12]. Nevertheless, switchable SONLO coordination materials are up to now uniquely based on redox properties.

To achieve a pronounced SONLO switching effect, a molecule must be stable in two states that exhibit very different β responses. Complete reversibility and high switching speed are also highly desirable for practical applications. The novel aim of this Letter is to collect some information on a possibility of exploiting the spin-crossover (SC) phenomenon through changes in the metal electronic configuration to obtain switchable SONLO materials. The SC behavior is encountered for metal ions characterized by the electronic configurations $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ and $3d^7$ in octahedral symmetry. Probably the more interesting example of spin transition is given by the iron(II) ion which has a diamagnetic low-spin state (LS, $S = 0$) and a paramagnetic high-spin state (HS, $S = 2$) [15]. The SC in Fe compounds corresponds to an intra-ionic transfer of two electrons between the e_g and t_{2g} orbitals and the HS/LS

commutation occurs at a nanosecond scale without any fatigability.

Our first question was then could such spin transition between a paired and an unpaired electronic configurations switch the SONLO response. The work previously reported by Di Bella et al. [13,14] suggests that the NLO response is dependent on the electronic configuration of the metal center. The β responses of (N,N'-disalicylidene-1,2-phenylene-diaminato)M(II) compounds in planar geometry are larger for paramagnetic Cu and Co metals than for the diamagnetic Ni complex [13,14]. In the present Letter, we carefully examine the role of the metal electronic configuration in an octahedral geometry by systematically varying the metal ions ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni$ and Zn) in the two series of coordination compounds $[M(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (**1–5**) and $[M(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (**6–10**). In the case of Fe^{II} , various 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands (PM-L) were used (**2, 7, 11–13**). The synthesis, magnetic susceptibility, optical spectroscopy and hyper-Rayleigh scattering efficiency of complexes **1–13** and their corresponding PM-L ligands will be reported.

2. Experimental section

2.1. Materials

Reagents were obtained commercially and used as purchased. The synthesis and characterization of $[Fe(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$, $[Fe(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, $[Fe(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[Fe(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$ compounds were reported previously [16–19]. $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds were similarly obtained by using the appropriate metal ion with KNCS in freshly distilled methanol under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred for 30 min, decanted and filtered. The methanolic solution containing $M(\text{NCS})_2$ was added dropwise to a solution of ligand in dichloromethane (CH_2Cl_2). After 2 h, the precipitate was separated by filtration and dried. $[Mn(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. CH_2Cl_2 (**1**), Anal. Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2\text{MnCl}_2$: C, 60.62; H, 3.91; N, 10.88; Mn, 7.11; Found: C, 61.16; H, 3.67; N, 10.88; Mn, 7.20. $[Co(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (**3**) Anal. Calcd. for

$C_{38}H_{28}N_6S_2Co$: C, 65.98; H, 4.08; N, 12.15; Co, 8.52; Found: C, 65.67; H, 4.12; N, 12.19; Co, 8.15. $[Ni(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ (**4**) Anal. Calcd. for $C_{38}H_{28}N_6S_2Ni$: C, 66.00; H, 4.08; N, 12.15; Ni, 8.48; Found: C, 65.29; H, 4.11; N, 12.10; Ni, 8.30. $[Zn(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ (**5**) Anal. Calcd. for $C_{38}H_{28}N_6S_2Zn$: C, 65.37; H, 4.04; N, 12.04; Zn, 9.36; Found: C, 65.29; H, 4.05; N, 12.08; Zn, 8.50. $[Co(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**8**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2CoCl_2$: C, 69.14; H, 3.74; N, 8.20; Co, 5.75; Found: C, 70.59; H, 3.62; N, 8.39; Co, 5.41. $[Ni(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**9**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2NiCl_2$: C, 69.16; H, 3.74; N, 8.20; Ni, 5.73; Found: C, 70.26; H, 3.63; N, 8.45; Ni, 5.65. $[Zn(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**10**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2ZnCl_2$: C, 68.71; H, 3.71; N, 8.15; Zn, 6.34; Found: C, 71.82; H, 3.66; N, 8.57; Zn, 6.20.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses were performed by the Service Central d'Analyse (CNRS) in Vernaison, France. Magnetic susceptibility measurements were carried out using a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magnetometer equipped with a BE 15f Bruker electromagnet operating at ca. 0.8 T. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and diamagnetic contributions. The quadratic hyperpolarizability was obtained using the hyper-Raleigh scattering (HRS) technique [20,21]. HRS has certain advantages over the electric field-induced second harmonic generation (EFISHG) technique such as a knowledge of the molecular dipole moment is not required, and β values of charged and octupolar compounds may be measured. Measurements were made using a Q-switched Nd^{3+} :YAG laser operating at 1064 nm yielding a pulse of 10 ns duration at 10 Hz repetition rate. The incident pulse intensity is changed by a set composed of a computer controlled rotating half-wave plate followed by a Glan–Taylor polarizer. The fundamental laser beam was focused on the center of the 2 cm path quartz cell with a long focal length plano-convex lens ($f = 150$ mm). The light scattered perpendicular to the incident beam was detected with a photomultiplier tube (PMT). A low-pass filter was used to filter out Rayleigh scattered infrared light. An interference filter (532 nm

central wavelength and 3 nm transmission bandwidth) permitted a second harmonic detection. The electrical signal from the PMT is first amplified then digitized by a lab-made box-car. The quadratic hyperpolarizability (β) was derived from the intensity ($I_{2\omega}$) of the incoherent scattered light at 532 nm according to Eq. (1).

$$\frac{I_{2\omega}}{(I_{\omega}^0)^2} = G(N_s \beta_s^2 + N_c \beta_c^2) e^{-N_c \sigma_{2\omega} l}. \quad (1)$$

I_{ω}^0 is the incident laser intensity and G is a constant relative to the collection and quantum efficiencies. The subscripts 's' and 'c' denote solvent and molecule, respectively, while N is the number density of each component, $\sigma_{2\omega}$ is the molecular cross-section at the harmonic frequency and l is the effective optical path length. The accuracy of our set-up on the determination of β was checked on a *p*-nitroaniline (pNA) sample dissolved in methanol. The experimental β value of pNA determined by using 0.69×10^{-30} esu for methanol is found to be 35×10^{-30} esu close to 34.5×10^{-30} esu previously reported by Clays and Persoons [22]. Subsequently, the SONLO response of all the compounds investigated in this work was recorded in acetonitrile solvent. Sample solutions were filtered through a 0.2 μ m filter to eliminate small dust. The β value of acetonitrile (0.35×10^{-30} esu) was estimated against the SONLO response of the pNA compound. The error on the β values is estimated to be approximately $\pm 15\%$. For all the compounds an excitation at 532 nm does not induce a fluorescence signal.

3. Results and discussions

3.1. Synthesis and magnetic characterization of compounds 1–13

$[M(PM-L)_2(NCS)_2]$ complexes were prepared by analogous procedures as described previously for iron(II) compounds [16–19]. X-ray structures obtained for $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(PM-TEA)_2(NCS)_2]$ [17–19] showed similarities in structure where the iron(II)

atom is located on a two-fold axis and the two thiocyanate units have a *cis* conformation.

Table 1 shows the magnetic responses for complexes **1–13** at 290 and 77 K in the solid state. The signal is expressed in units of $\chi_M T$, where χ_M stands for the molar magnetic susceptibility and T for temperature. The magnitude of the $\chi_M T$ signals are consistent with divalent metal ions in an octahedral ligand field environment [23,24]. For the Mn compound (**1**) the magnetic data are typical of a $(t_{2g})^3(e_g)^2$ configuration ($S = 5/2$) with five unpaired electrons. As previously described [16–19] for Fe compounds (**2**, **7**, **11–13**), two temperature-dependent states, the HS state ($S = 2$) with four unpaired electrons, $(t_{2g})^4(e_g)^2$, or LS state ($S = 0$) with six paired electrons, $(t_{2g})^6(e_g)^0$, may be obtained. For example, in complexes of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ a complete and extremely abrupt thermal spin transition was observed at $T_{1/2 \downarrow} = 168$ K and $T_{1/2 \uparrow} = 173$ K [17] and a wide hysteresis at $T_{1/2 \downarrow} = 195$ K and $T_{1/2 \uparrow} =$

255 K [18]. However, complexes $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$ exhibited an incomplete spin conversion with an important residual HS fraction at low temperature [16,19]. The $\chi_M T$ product for Co (**3**, **8**) and Ni (**4**, **9**) compounds are consistent with a HS state ($S = 3/2$) with three unpaired electrons $(t_{2g})^5(e_g)^2$ for Co and with two unpaired electrons $(t_{2g})^6(e_g)^2$ ($S = 1$) for Ni. A diamagnetic response confirms a filled 3d level, $(t_{2g})^6(e_g)^4$, for Zn compounds (**5**, **10**).

The $\chi_M T$ products of Mn, Co, Ni and Zn complexes are independent of the temperature in the solid state and it is expected that a similar behavior occurs in acetonitrile solution. For the iron(II) compounds $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, a thermally-induced spin transition was observed in the solid state but it should be noted that the spin-transition temperatures in the solid state are lower than room temperature. Moreover, it can be proposed that the LS state is known to be favored in the solid state due to the packing effect while a

Table 1

Molar magnetic susceptibility [$\chi_M T$, $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$] of compounds **1–13** recorded in the solid state both at 290 and 77 K. Absorption maxima [λ_{abs} , nm], logarithmic decimal of the molar extinction coefficients [$\log \epsilon$], quadratic molecular hyperpolarizability [β , 10^{-30} esu] and cross-section recorded at 532 nm [σ , 10^{-18} cm^2] of **1–13** in acetonitrile at room temperature

N	Compounds	$\chi_M T^a$		λ_{abs} ($\log \epsilon$)	β (σ)
		290 K	77 K		
1	$[\text{Mn}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	4.7	^f	260 (4.8), 336 (4.6)	175 (0.3)
2	$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^b	0	256 (4.6), 337 (4.3), 585 (3.1)	150 (20)
3	$[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	3.0	2.6	256 (4.9), 337 (4.7), 625 (3.6)	35 (0.2)
4	$[\text{Ni}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	1.1	1.1	254 (4.7), 334 (4.5)	0 (0.3)
5	$[\text{Zn}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	0	0	260 (4.7), 347 (4.5)	40 (0)
6	$[\text{Mn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	^f	^f	340 (5.0)	540 (2)
7	$[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.1	2.3	335 (5.0), 505 (3.3)	420 (4)
8	$[\text{Co}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.0	2.2	324 (5.0), 630 (2.6)	210 (2)
9	$[\text{Ni}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	2.0	1.4	335 (5.1)	190 (1.2)
10	$[\text{Zn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	0	0	335 (5.0)	230 (2)
11	$[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^c	2	309 (4.3), 575 (3.1)	< 10 (4.8)
12	$[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.4 ^d	1.3	284 (4.4), 348 (4.2), 550 (2.8)	270 (4.6)
13	$[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^e	0	284 (4.7), 336 (4.5), 580 (2.9)	220 (80)

^a A typical $\chi_M T$ for Mn(II) is 3.92–4.65 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, for Fe(II) in the HS state ($S = 2$) is commonly 3.1–4.35 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ while in the LS state ($S = 0$) a diamagnetic response is obtained, for Co(II) in the HS state is 2.8–3.8 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, Ni(II) is 0.98–1.53 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ and Zn(II) is diamagnetic [24].

^b From Ref. [18].

^c From Ref. [16].

^d From Ref. [19].

^e From Ref. [17].

^f Not estimated.

Table 2

Absorption ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, nm) maxima, logarithm decimal of the molar extinction coefficients ($\log \epsilon$), quadratic molecular hyperpolarizability (β , 10^{-30} esu) and cross-section recorded at 532 nm (σ , 10^{-18} cm²) of PM-L ligands in acetonitrile

Ligands ^a	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (log ϵ)	β (σ)
PM-A	278 (4.2), 327 (3.9)	5 (0)
PM-BiA	272 (4.4), 333 (4.3)	< 10 (0)
PM-TEA	290 (4.5), 336 (4.4)	20 (0.2)
PM-PEA	290 (4.5), 338 (4.4)	15 (0)
PM-2PEA	322 (4.7), 344 (4.7)	160 (1)

^a See Fig. 1 for the ligand abbreviation.

HS state is favored in acetonitrile solution. This is further confirmed by NMR data showing that at least 95 % of iron(II) atoms in acetonitrile solution of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ are in a high-spin state at room temperature [25].

3.2. Optical spectroscopy

The UV-Vis absorption spectra of the PM-L ligands and compounds **1–13** were recorded in acetonitrile at room temperature. The results are shown in Tables 1 and 2. The spectra of the PM-L ligands show intense absorption bands between 250 and 360 nm ($\log \epsilon \approx 4.5$) which are due to $\pi-\pi^*$ transitions and therefore classified as intra-ligand charge transfer (ILCT). These ILCT transitions are also evident in the UV spectra of complexes **1–13**. No additional absorption bands in the visible and near-infrared regions were detected for the complexes of Mn, Ni and Zn; however, a transition is recorded around 500–600 nm for Fe and Co complexes (see Table 1). The weak absorption band between 500 and 600 nm ($\log \epsilon \approx 3.3$) is characteristic of a MLCT transition [26,27] involving the HOMO of the metal d-orbital

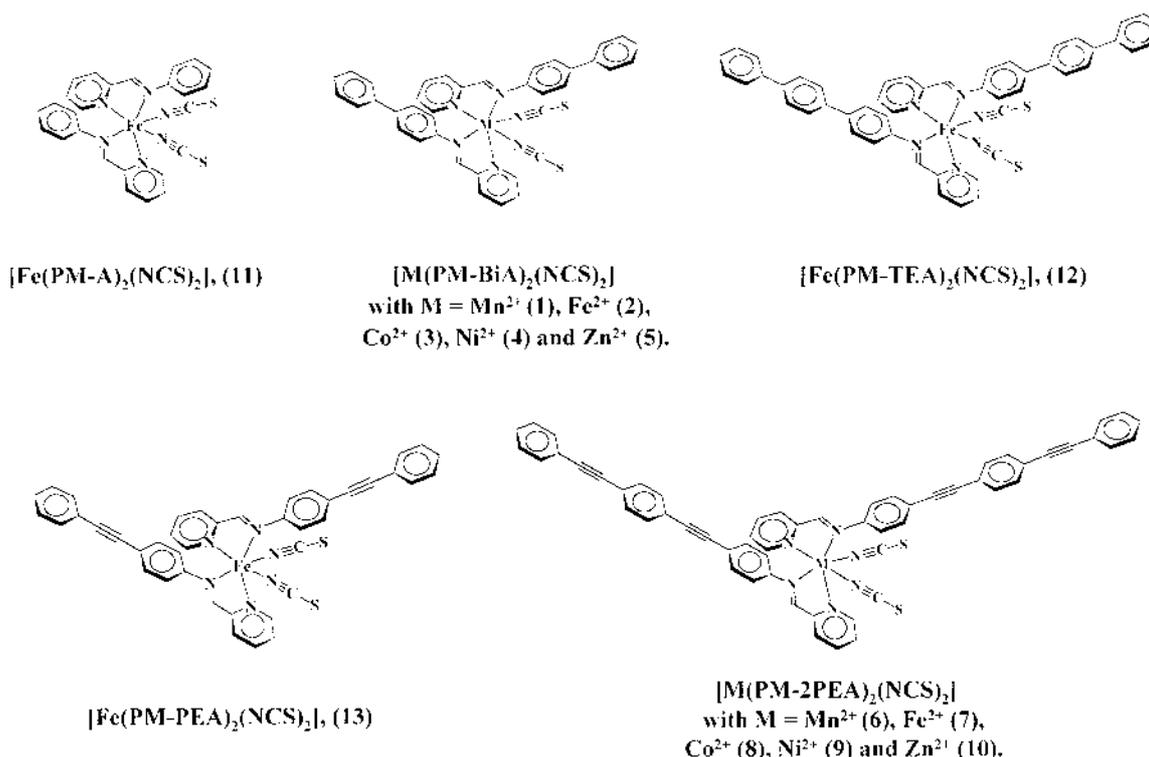


Fig. 1. Chemical structure of $[\text{M}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds (**1–13**) with M the metal center and PM-L the aromatic ligand; N-2'-pyridylmethylene-aniline (PM-A), N-2'-pyridylmethylene-4-aminobiphenyl (PM-BiA), N-2'-pyridylmethylene-4-aminoterphenyl (PM-TEA), N-2'-pyridylmethylene-4-phenylethynylaniline (PM-PEA) and N-2'-pyridyl-methylene-4-phenyl-ethynylphenylethynylaniline (PM-2PEA).

and the LUMO of the π^* orbital of the diimine ligand. It has been previously shown that octahedral diimine complexes of Mn and Ni exhibit the MLCT transitions at higher energy than the analogous Fe and Co compounds [28]. In the $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family, the MLCT bands of the Mn and Ni complexes are presumably masked by the intense ILCT transitions. Only the ILCT absorption (250–350 nm) is observed for Zn complexes since the MLCT transition is non-existent due to the high third ionization potential of zinc.

Solvatochromism was studied for compounds **2** and **7**. The ILCT transitions are weakly sensitive to the solvent polarity, while the MLCT bands exhibit a pronounced negative solvatochromism. For example, the ILCT bands for complex **2** are shifted only by -180 cm^{-1} [$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 337 \text{ nm}$ (Et_2O); 335 nm (CH_3CN)] while the MLCT band is shifted by -1425 cm^{-1} [$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ (Et_2O); 585 nm (CH_3CN)]. These results suggest two things: first, the hypsochromic (blue) shift recorded with increasing solvent polarity indicates a smaller dipole moment for the excited state than for the ground state, and second, the pronounced charge-transfer character dis-

played by the MLCT bands indicates that the NLO activity of $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds are certainly connected to such transitions.

It is also worth noting that in acetonitrile, the MLCT absorption bands of Fe complexes are shifted hypsochromically as the conjugation length of the ligand is increased. A maximum of absorption ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$) is found at 585 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and at 550 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$. Similarly, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ is equal to 580 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ and to 505 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$. This tendency is opposite to the well-known behavior encountered in push/pull substituted organic compounds.

3.3. Hyper-Rayleigh scattering efficiency

The molecular quadratic hyperpolarizabilities of the PM-L ligands and complexes **1–13** were measured by the HRS technique in acetonitrile. The results are listed in Tables 1 and 2. Fig. 2 shows the concentration dependence of the ratio $I_{2\omega}/(I_{\omega}^0)^2$ for compounds **2** and **7**. The curvature in the plots implies an intensity attenuation due to absorption of

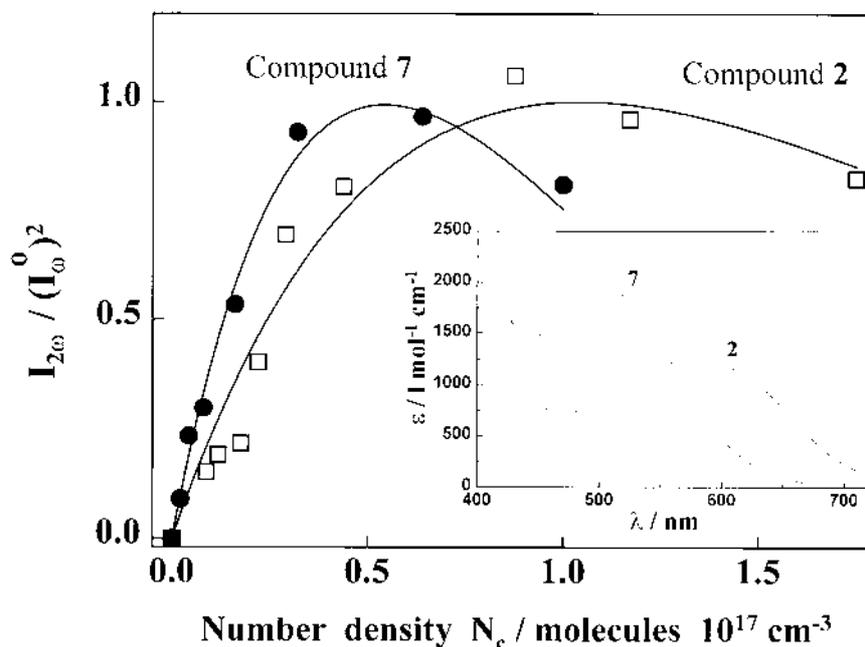


Fig. 2. Plot of hyper-Rayleigh scattering intensity versus the number density of compounds **2** (\square) and **7** (\bullet) in acetonitrile at room temperature. The curves with a solid line represent the theoretical fit (Eq. (1)) obtained from the experimental data points. The inserted graph shows the absorption spectra of **2** and **7** recorded in acetonitrile at room temperature in the 400–750 nm wavelength region.

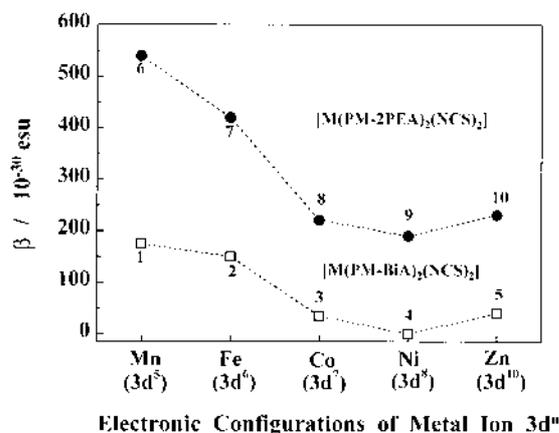


Fig. 3. Experimental quadratic hyperpolarizabilities as a function of the metal electronic configuration.

the frequency doubled light. Fortunately, the absorption cross-section recorded at 532 nm is low (Tables 1 and 2) and therefore the accuracy of the β value remains good for all the investigated compounds. The β values are calculated from the slope of the curve at the origin.

The HRS measurements of the PM-L ligands with the exception of PM-2PEA reflect small β values (Table 2) consistent with the weak acceptor strength of the pyridine group. The surprisingly high SONLO response recorded for PM-2PEA was confirmed several times. Interestingly, the Zn complexes which show only the ILCT transitions of the PM-L ligands exhibit higher β values than the free ligands themselves. This may be due to the two ILCT transitions from the two PM-L ligands present in the complex. Based on the X-ray structures of [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂], [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-TEA)₂(NCS)₂] [17–19], a dihedral angle of 90° is estimated between the two ILCT vectorial contributions. Applying such vectorial summation the β value of compound 10 is predicted to be at around $226 (= 160\sqrt{2}) \times 10^{-30}$ esu which is close to the experimental value of 230×10^{-30} esu, while the β value of 5 ($\approx 15 \times 10^{-30}$ esu) is underestimated compared to the experimental value of 40×10^{-30} esu. This behavior may reflect the enhancement of the acceptor strength due to the metal coordination with the nitrogen atoms of the pyridine and the imine groups.

Let us now consider the case of Mn, Fe, Co and Ni compounds which display MLCT transitions in addition to the ILCT bands. Fig. 3 shows the β value as a function of the metal ions in the complexes of PM-BiA and PM-2PEA ligands. An enhancement of β values along the d⁸–d⁵ metal electronic configuration can be observed for the two series of complexes. Highest SONLO responses were recorded for Mn compounds with a full open-shell configuration (five unpaired electrons) and lowest values were obtained for Ni compounds with two unpaired electrons. The magnitude of β in the Ni compounds is lower than the Zn compounds which exhibit only the ILCT transitions. A similar finding was previously reported for metal complexes and was attributed to the competition between the MLCT and the ILCT. In the [M(PM-L)₂(NCS)₂] family, the vectorial direction of the ILCT transition is more likely the reverse of the MLCT transition. The ILCT transition is characterized by an ILCT directed towards the pyridyl group, while in MLCT transition with the metal as donor the charge transfer occurs in the direction of the pyridyl group. The sum of contributions of MLCT and ILCT transitions leads to destructive interference. Assuming that the SONLO response of the Zn complexes directly reflects the ILCT contribution, the β values of the others compounds can then be corrected to give the pure β_{MLCT} contributions (see Fig. 4). Clearly, an enhancement of β_{MLCT} occurs along the d¹⁰–d⁵ metal electronic

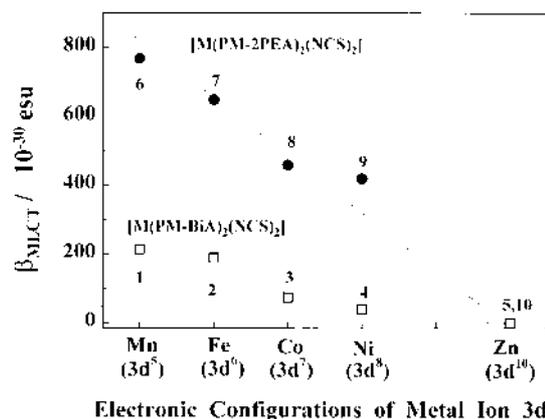


Fig. 4. Quadratic hyperpolarizabilities associated to the MLCT transitions as a function of the metal electronic configuration.

configuration, and in both families of $[M(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[M(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$, the highest β_{MLCT} values are recorded for the Mn compounds which possess five unpaired electrons. As mentioned previously, Fe(II) ions exhibit a peculiar thermal spin conversion from a diamagnetic LS state to a paramagnetic HS state. Nevertheless, the tendency of the graph β_{MLCT} versus d^n (Fig. 4) suggests that the iron(II) metal ions of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$ are in the HS state with four unpaired electrons ($t_{2g}^4(e_g)^2$) in acetonitrile at room temperature. NMR studies of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in acetonitrile at room temperature further confirm this idea.

Fig. 4 and Table 1 show that the β responses of Fe compounds in the HS state are larger than those of Zn compounds. The diamagnetic Zn ion can be (in a first approximation) considered as a model for the SONLO response expected for the diamagnetic Fe compound in the LS state which has six paired electrons. This analogy suggests an interesting concept for the potential design of switchable SONLO

materials based on the iron(II) spin crossover phenomenon. To select the best candidate that combines a high SONLO response and thermal spin transition we first investigate the ligand influence on β values along the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family. Fig. 5 shows the β responses for the two Fe complex series as a function of conjugation length of the aromatic ligands. In each series of Fe complexes a similar trend was obtained, i.e. an increase of the conjugation length induces a highest β values. Interestingly, the increase of the SONLO responses is associated to the hypsochromical shift of the MLCT absorption band (Table 1) as opposed to the well-known bathochromical shift of the $\pi-\pi^*$ transition bands encountered in push/pull substituted organic compounds. Moreover, the insertion of a triple bond in the conjugation path leads to a higher β and to a blue shift of the MLCT band, i.e. Fe complexes based on the poly(phenylacetylene) series compared to the poly(phenyl) analogous (See Table 1). This may be advantageous in terms of a non-linearity-transparency trade-off.

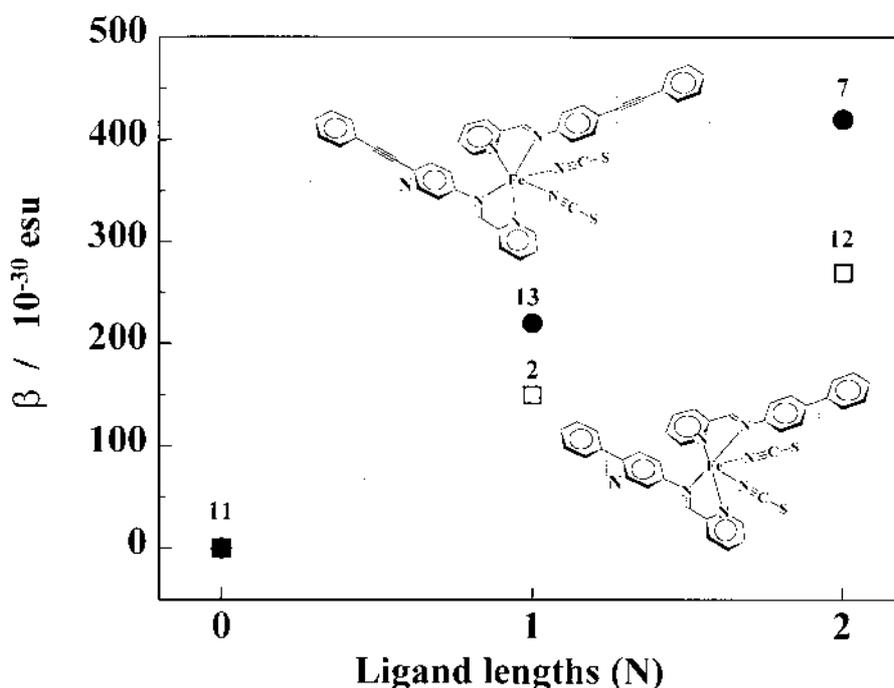


Fig. 5. Quadratic hyperpolarizabilities measured for various $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds based on poly(phenyl) (\square) and on poly(phenylacetylene) (\bullet) ligands.

4. Concluding remarks

The molecular bistability exhibited by octahedral iron(II) complexes is an attractive example towards possibly achieving new switchable SONLO materials. The HRS results of the two series of $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ complexes revealed the influence of the electronic configuration of the metal in an octahedral environment on the NLO response. The largest β values were recorded for Mn compounds which have five unpaired electrons. In the peculiar case of Fe compounds, β values of the paramagnetic HS state were larger than those of the diamagnetic Zn compounds which is used as a 'model' for the Fe compounds in the LS state. The next step will be to combine the NLO activity with the spin transition of Fe(II) complexes.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network 'Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)', Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199.

References

- [1] D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, 1987.
- [2] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [3] J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446.
- [4] J. Zyss, *Nonlinear Opt.* 1 (1991) 3.
- [5] N.J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 21.
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [7] B.J. Coe, *Chem. Eur. J* 5 (1999) 2464.
- [8] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.* 5 (1993) 229.
- [9] K. Nakatani, J.A. Delaire, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2682.
- [10] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J* 1 (1995) 275.
- [11] T. Nagumura, H. Sakaguchi, T. Matsuo, *Thin Solid Films* 210 (1992) 160.
- [12] B.J. Coe, M.C. Chamberlain, J.P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J.C. Jeffery, S. Houbrechts, A. Persoons, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3284.
- [13] S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9481.
- [14] S. Di Bella, I. Fragalà, T.J. Marks, M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12747.
- [15] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [16] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545.
- [17] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10861.
- [18] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- [19] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- [20] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 3285.
- [21] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 675.
- [22] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Phys. Chem.* 66 (1977) 2664.
- [23] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [24] W.E. Buschmann, J.S. Miller, *Chem. Eur. J* 4 (1998) 1731.
- [25] M. Boca, W. Linert, Private communication.
- [26] R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1955) 137.
- [27] A.B.P. Lever, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn., Elsevier, 1984.
- [28] F.W. Vance, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4047.

Critical temperature of the LIESST effect in a series of hydrated and anhydrous complex salts $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2$

S. Marcén^a, L. Lecren^a, L. Capes^b, H.A. Goodwin^c, J.-F. Létard^{a,*}

^a *Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS No. 9048, 87 Av. du Doc. A. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France*

^b *MOTOROLA Centre de Recherche, Espace Technologique Saint Aubin, 91193 Gif, France*

^c *University of New South Wales, School of Chemical Sciences UNSW Sydney 2052, Australia*

Received 22 March 2001

Abstract

The magnetic properties of a series of hydrated and dehydrated spin crossover compounds derived from the 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) ligand have been reinvestigated and the light-induced crossover studied at 10 K. The capacity of a compound to retain the light-induced HS information has been estimated through the determination of the $T(\text{LIESST})$. The position of each compound in the $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$ diagram has been analyzed and the effect of the nature of the salt, hydration degree and cooperativity have been discussed. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

1. Introduction

It is now well-known that the possibility to address magnetic compounds through light irradiation opens interesting perspectives in the design of devices with optical switches or/and magneto-optical storage properties [1]. In this context, iron(II) spin crossover (SC) compounds are particularly relevant since the low-spin (LS) state is diamagnetic ($S = 0$) and the high-spin (HS) state is paramagnetic ($S = 2$). The change of the spin state can be reversibly performed, in solid state, by the so-called direct or reverse light-induced excited spin state trapping (LIESST) effect [2,3]. An im-

portant feature of this, however, is that trapping the system in a metastable HS state (after photoexcitation) requires very low temperatures [4]. Usually, above 50 K, the metastable HS state decays through a radiationless process [5] and magnetic information is erased. The relaxation process [6–8] follows the non-adiabatic multi-phonon theory with a temperature independent HS \rightarrow LS relaxation below ~ 50 K and a thermally activated process at elevated temperature which can be regarded as a tunneling from thermally populated vibrational levels of the HS state [9].

One of our goals in the spin crossover field is to design systems exhibiting long lived metastable HS states within the temperature range of potential applications. We are presently exploring various strategies based on the comparison of the photo-magnetic properties of a large number of iron(II)

* Corresponding author. Fax.: +33-5-56-84-26-49.

E-mail address: letard@icmcb.u-bordeaux.fr (J.-F. Létard).

SC compounds. The first guidelines to understanding the differences in photomagnetic properties were introduced by Hauser [10] who found that the logarithm of the lifetime at $T \rightarrow 0$ is inversely proportional to the thermal spin crossover temperature, $T_{1/2}$. This ‘inverse-energy-gap’ law was perfectly understood on the basis of a non-adiabatic multi-phonon process in the strong vibronic coupling limit of the single configurational coordinate (SCC) model. Nevertheless, the parameters (p , S , $\hbar\omega$, β_{HL}^1) used in this SCC model are of physical origin and do not take into account the subtle characteristics of the various ligands. Unusually long lifetimes were interpreted as horizontal or vertical displacements of the potential wells of the HS and LS states [11–13].

In order to understand further the factors which predispose a SC system to exhibit a photomagnetic effect at relatively high temperatures, we have recently proposed to create a database of critical LIESST temperature, $T(\text{LIESST})$, defined as the temperature for which the light-induced HS information is erased [14]. It is evident that such $T(\text{LIESST})$ values are somewhat dependent on the detection method. Nevertheless with a constant procedure, irradiation at 10 K and warming mode of 0.3 K min^{-1} , this method is useful as a clear comparison of the photomagnetic properties of different iron(II) SC compounds. Additionally, the $T(\text{LIESST})$ is a macroscopic value and this allows a meaningful description of the photomagnetic properties of a SC compound, i.e. according to the theory of non-adiabatic multiphonon relaxation allowing the combination of the effects within both the temperature independent region and the thermally activated region. Finally, it is significant that based on the comparison of 22 iron(II) SC compounds it was suggested that the $T(\text{LIESST})$ versus $T_{1/2}$ experimental points could be represented by parallel following the relationship $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.31 T_{1/2}$ with T_0 estimated at

$T \rightarrow 0$ [14]. Such a decrease of $T(\text{LIESST})$ as $T_{1/2}$ increases can be expected according to the inverse-energy-gap law [10]. Nevertheless, it is of interest to determine the factors which influence the values of T_0 and moreover to understand the correlation between compounds on a same T_0 line.

In this work, we present the photomagnetic properties of a series of eight iron(II) SC compounds belonging to the same $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family. This system has been selected for several reasons. Firstly, it is already known that very long-lived metastable HS states can be generated both by thermal trapping and by the LIESST effect at low temperatures [19–21]. Consequently, it is particularly relevant to compare the $T(\text{LIESST})$ values of this series with those previously published [14]. Secondly, all the compounds possess the same FeN_6 core based on 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) ligand and hence the relative $T(\text{LIESST})$ and T_0 values can be considered without any significant contribution from changes to the inner coordination sphere. Finally, for the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family the SC behavior has been found to depend markedly on the nature of the anion and the degree of hydration [15–18]. This allows the analysis of the influence of a chemical modification (salt, hydrated degree) outside the first coordination sphere and of a change of the cooperativity on the $T(\text{LIESST})$ and T_0 parameters.

2. Experimental

The synthesis of hydrated and anhydrous complex salts $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2$, with bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine and $\text{X} = \text{PF}_6$, NCS, NCSe, BF_4 , Br and I, have been performed as already published [15–18]. The elemental analyses (C, H, N and Fe) were consistent with the expected composition.

The thermal spin transition of all the investigated compounds was followed in both cooling and warming modes by measurement of magnetic susceptibility and optical reflectivity. $T_{1/2} \downarrow$ and $T_{1/2} \uparrow$ are defined as the temperatures for which there are 50% of LS and of HS molecules in the cooling and warming modes, respectively. Values

¹ The reduced energy gap $p = \Delta E_{\text{HL}}^0 / \hbar\omega$ is a measure for the vertical displacement of the potential wells of the initial state and final state relative to each other and the Huang-Rhys factor S represents the horizontal displacement. $\hbar\omega$ is the typical vibrational frequency $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ [10] and $\beta_{\text{HL}}^{\text{HL}}$ the electronic matrix element ($\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ [10]).

Table 1

Spin transition temperature in cooling [$T_{1/2} \downarrow$, K] and warming [$T_{1/2} \uparrow$, K] modes, hysteresis width [ΔT , K], stationary value reached after light irradiation at 10 K [$(\chi_M T)_{\text{lim}}$, cm³ K mol⁻¹] and critical LIESST temperature [$T(\text{LIESST})$, K] for eight iron(II) compounds

<i>N</i>	Compounds	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	ΔT	$(\chi_M T)_{\text{lim}}$	$T(\text{LIESST})$
1	[Fe(bpp) ₂](BF ₄) ₂ · 3H ₂ O	288	288	0	2.3	70
2	[Fe(bpp) ₂](BF ₄) ₂	168	184	16	3.5	110
3	[Fe(bpp) ₂] ₂ · 2H ₂ O	256	256	0	2.9	77
4	[Fe(bpp) ₂]Br ₂ · 5H ₂ O	340	340	0	0.5	40
5	[Fe(bpp) ₂]Br ₂	250	254	4	3.3	77
6	[Fe(bpp) ₂](NCSe) ₂	230	232	2	2.8	75
7	[Fe(bpp) ₂](NCS) ₂ · 2H ₂ O	227	227	0	2.8	74
8	[Fe(bpp) ₂](PF ₆) ₂	170	172	2	2.8	82

are collected in Table 1. Reflectivity experiments were carried out with an purpose-built setup in the 100–400 K temperature range [22]. Magnetic susceptibility measurements were obtained (i) with a Manics DSM-8 fully automated Faraday-type magnetometer equipped with a DN-170 Oxford Instruments continuous-flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at ca. 0.8 T and in the 80–360 K temperature range, and (ii) with a MPMS-55 Quantum Design SQUID magnetometer operating at ca. 2 T in the 2–340 K temperature range. In both instances temperature was varied at a rate of 0.5 K min⁻¹. All the magnetic data are represented in the form of $\chi_M T$ versus T plots, χ_M being the molar magnetic susceptibility corrected of the diamagnetism of the closed-shell core, and T the temperature.

Dehydration of all the samples was followed in situ by optical reflectivity, magnetic susceptibility and thermogravimetry apparatuses. The thermogravimeter was a Setaram setup operating in the temperature range 300–500 K under nitrogen atmosphere. Velocity of heating was the same as optical measurements (1 K min⁻¹).

Photomagnetic experiments were carried out by using a Kr⁺ laser coupled through an optical fiber to the cavity of the SQUID magnetometer. Each sample for the LIESST experiments consisted of a very thin layer of the compound. Its weight was obtained by comparing its thermal spin crossover curve with the curve recorded with a heavier and accurately weighed sample of the same compound. Irradiation was generally obtained with the 647.7–676.4 nm multi-line. Heating problems were minimized by fixing the laser power at 5 mW/cm² at

the sample surface. For compounds where an incomplete photoconversion was obtained at 10 K, special attention was paid to check the influence of the intensity power and of the wavelength on the population of HS species. Data of Table 1 refer to optimal conditions. The procedure to record the $T(\text{LIESST})$ properties was as previously published [14]. The sample was first slowly cooled to 10 K. The sample in the LS state was then irradiated. When the photo-stationary limit was reached, the light irradiation was switched off and the temperature was slowly increased at 0.3 K min⁻¹ rate. The extreme of the $\partial\chi_M T/\partial T$ versus T plot gave the $T(\text{LIESST})$ value (Table 1).

3. Results

The essential characteristics of the thermal spin crossover have been published earlier [15–18]. However, since the magnetic behavior of the [Fe(bpp)₂]₂ · *n*H₂O family is strongly dependent on the hydration degree and also on the actual preparation, we have re-measured the thermal SC properties. The spin transition curves, derived from the magnetic measurements are shown in Figs. 1 and 2. For a given anion and depending on the degree of hydration, an incomplete or a complete, more or less abrupt, spin transition can be observed.

Fig. 1 reports both magnetic and photomagnetic properties of [Fe(bpp)₂](NCSe)₂ and [Fe(bpp)₂](NCS)₂ · 2H₂O. For the two complexes, a complete thermal spin transition is recorded around 230 K in agreement with previous data

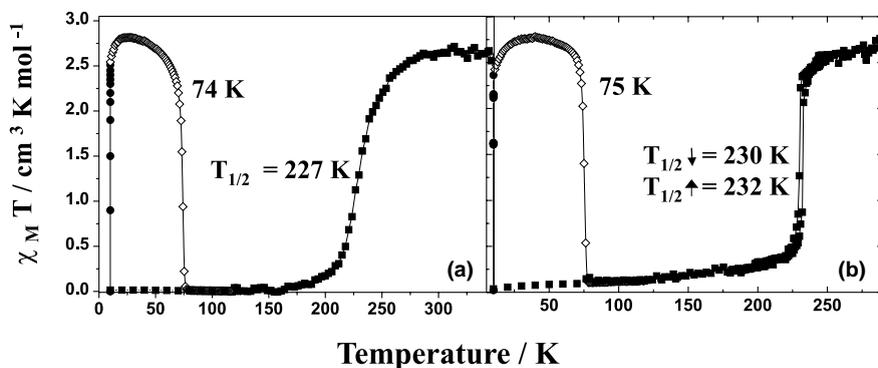


Fig. 1. Temperature dependence of $\chi_M T$ for (a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$: (■) data recorded in the cooling mode without irradiation; (●) data recorded with irradiation at 10 K; (◇) data recorded in the warming mode (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for one hour, then turned off.

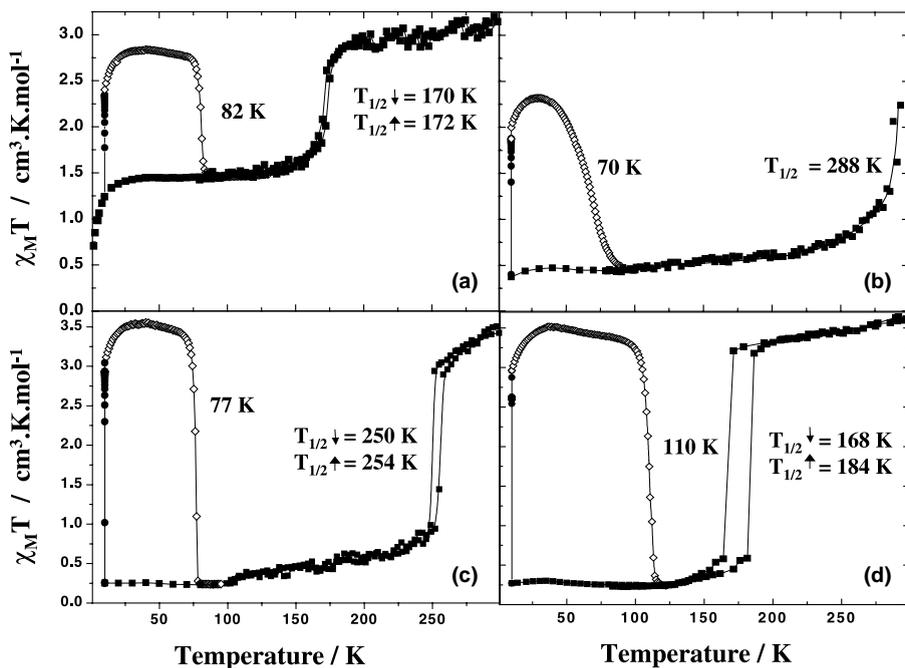


Fig. 2. Temperature dependence of $\chi_M T$ for (a) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2$, (b) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ and (d) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ in the cooling mode without irradiation (■), with irradiation at 10 K (●) and $T(\text{LIESST})$ experiment (◇).

[18]. LIESST experiments performed at 10 K show that the magnetic responses of both compounds reached under light irradiation (see photostationary limit, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ in Table 1) are consistent with an almost complete LS \rightarrow HS photoconversion. The $T(\text{LIESST})$ values of both compounds are around 75 K (Table 1). Interestingly, the shape of

the $T(\text{LIESST})$ curve is somewhat more abrupt for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ than for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. For freshly prepared $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an almost complete and reversible thermal spin transition (centered at 288 K) is found when the temperature is accurately kept below 300 K. Above this temperature, the magnetic response is

no longer reversible. A dehydration process occurs which has already been considered in some detail [15,16]. Anhydrous $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ exhibits a discontinuous spin transition with a broad thermal hysteresis loop. Fig. 2 shows the magnetic and photomagnetic properties of the trihydrate and anhydrous complexes. The light-induced generation of the HS state is almost quantitative for both compounds at low temperature. Nevertheless, the shape of the $T(\text{LIESST})$ curve is more gradual for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ than for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$.

When $X = \text{PF}_6, \text{Br}$ and I , freshly prepared compounds are low spin at room temperature [16]. These three LS complexes are almost insensitive to light irradiation at 10 K. Regardless of the intensity and the wavelength used, less than 5% of light-induced HS state is obtained. The $T(\text{LIESST})$ value has been accurately measured only for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Table 1). Above 340–360 K, a change of spin state occurs due to a dehydration process [16]. The results of a typical reflectivity experiment are shown in Fig. 3. At room temperature, the pentahydrate salt, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, is dark-red and LS state, while above 340 K the sample becomes the bright yellow HS anhydrous species [16]. Magnetic properties of the anhydrous form are presented in Fig. 2. This form exhibits an abrupt spin transition at 250 K with a narrow hysteresis of 4 K. LIESST experiments performed

at 10 K (Fig. 2) indicate a complete photoconversion and the $T(\text{LIESST})$ value is 77 K. Similarly, the deep red-brown hydrated salt $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is LS at room temperature and becomes HS above 355 K due to a dehydration process. Fig. 2 reports both the magnetic and the photomagnetic properties of the anhydrous compound. As already noted published [16], this complex exhibits an incomplete spin transition at 170 K with a HS residual of 50% at low temperature. Light irradiation performed at 10 K indicates a complete LS \rightarrow HS photoconversion and the $T(\text{LIESST})$ value is 82 K.

Finally, for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ both partial and complete dehydration may occur depending on the temperature [16]. Fig. 4 shows the results of the thermogravimetric experiment. The intermediate plateau around 330 K corresponds to the loss of two water molecules and complete dehydration is reached above 383 K. $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is not hygroscopic whereas the anhydrous form is strongly hygroscopic and because of this we were unable to perform a photomagnetic investigation of it. At room temperature, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is LS while $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, generated in situ by a careful warming until 330 K, exhibits an abrupt spin transition at 256 K. The LIESST experiments performed on this non-hygroscopic compound show a quantitative photoconversion and the $T(\text{LIESST})$ is 68 K.

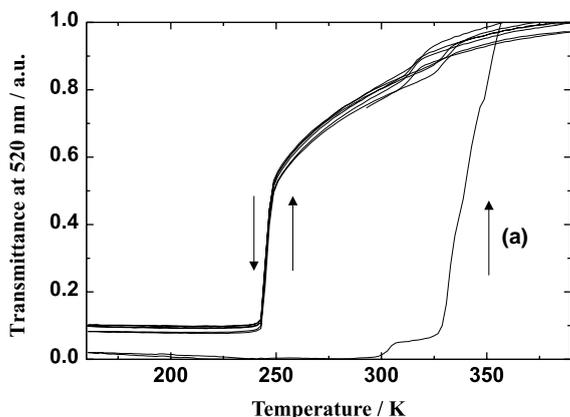


Fig. 3. Optical detection of the spin transition for the couple $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$. (a) Dehydration process.

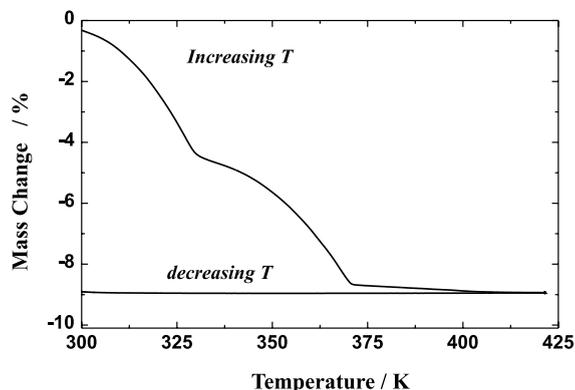


Fig. 4. Thermogravimetry analysis for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4. Discussion

Fig. 5 shows the $T(\text{LIESST})$ versus $T_{1/2}$ variation for the compounds listed in Table 1 together with those for pure (non-doped) iron(II) compounds considered in the literature [14]. Note that the 100 and 120 T_0 lines have been introduced from the study of the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ family [14]. It has been observed that for a particular PM-L ligand both the thiocyanato ($X = \text{S}$) and, the selenocyanato ($X = \text{Se}$) complex fall on the same T_0 line. This behavior was observed for several similarly related couples (S and Se) derived from various aromatic (PM-L) ligands and the relation between $T(\text{LIESST})$ and $T_{1/2}$ was proposed; i.e. $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ with T_0 extrapolated at $T \rightarrow 0$.

In the present study, the plot of the $T(\text{LIESST})$ versus $T_{1/2}$ variation for the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds defines a new T_0 straight line, parallel to the previous ones [14]. The relation between $T(\text{LIESST})$ and $T_{1/2}$ remains valid and T_0 extrapolated at $T \rightarrow 0$ is 150. Indirectly, the presence of three parallel lines shows that the determination of such $T(\text{LIESST})$ curves is a useful and relevant method to describe the photomagnetic properties and to compare SC compounds. For a given T_0 line, the decrease of $T(\text{LIESST})$ as $T_{1/2}$ increases

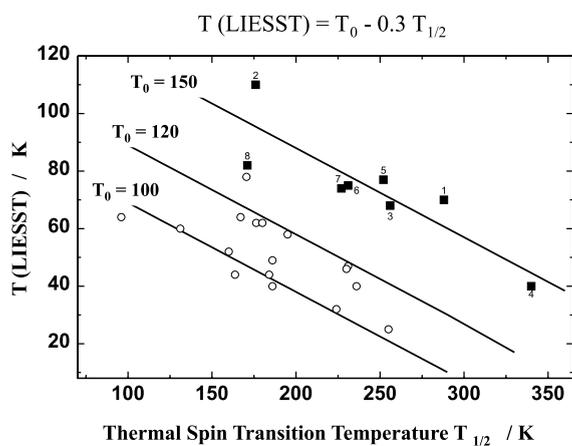


Fig. 5. Variation of T_c (LIESST) versus $T_{1/2}$ for spin crossover compounds listed in Table 1. The 150 T_0 line is the results of the linear regression obtained with the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family. Data of the 120 and 100 T_0 lines are reported in Ref. [14].

shows that the higher the thermal spin transition occurs the lower the temperature at which the photomagnetic information remains. This result is in perfect agreement with the non-adiabatic multiphonon relaxation theory [9] and the conclusion originally proposed by Hauser with the inverse-energy gap law [10]. In fact, the HS \rightarrow LS relaxation in the strong vibronic coupling limit is directly dependent to the energy gap ΔE_{HL}^0 (i.e. the enthalpy factor, ΔH , at $T \rightarrow 0$), which is typically somewhat smaller than ΔH at $T_{1/2}$. Consequently, by considering the entropy factor (ΔS) almost constant for SC compounds, the dynamics of the relaxation and thus the $T(\text{LIESST})$ value are directly functions of $T_{1/2}$.

It is important that depending on the SC compounds, three straight lines in Fig. 5 have been defined with various T_0 values extrapolated at $T \rightarrow 0$. It seems that some unknown factors are able to tune the T_0 value. For instance, the new line defined by the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family has a higher T_0 value (150 K) than the previously described ones (i.e. 120 and 100 K [14]) and compounds of this 150 T_0 line exhibit for the first time a photomagnetic effect with a measurable $T(\text{LIESST})$ value even if the $T_{1/2}$ is around room temperature. One of our current target is to attempt to identify the factors which predispose an increase of the T_0 value. Unfortunately, up to now our current database only combines the $T(\text{LIESST})$ of 30 compounds and the general tendency remains uncertain. The number of independent parameters affecting T_0 are certainly very large. Nevertheless, based on the $T(\text{LIESST})$ of the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family, it seems that some comments may be already done.

Interestingly, the photomagnetic properties of the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family follow the one T_0 line, while the magnetic properties are strongly dependent on the nature of the anion ($X = \text{PF}_6$, NCS , NCSe , BF_4 , Br and I) and on the degree of hydration. The $T(\text{LIESST})$ values only relate to the $T_{1/2}$ changes. Indirectly, this suggests that the T_0 parameter is relatively insensitive to any change occurring beyond the inner coordination sphere. The influence of the long range interaction on the T_0 factor seems to be negligible. For instance, a gradual spin transition has been observed for

$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and an abrupt spin transition with a broad hysteresis occurs for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$. But independently of the cooperativity of the thermal spin transition, the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series follow the same $150T_0$ line. Only the shape of the $T(\text{LIESST})$ curves seems to be a reflection of the thermal spin transition curve, as illustrated in Figs. 1 and 2.

The independence between T_0 and the cooperativity parameter contrasts with our recent investigation on the $[\text{Fe}(\text{PM--L})_2(\text{NCX})_2]$ family [24]. For an almost constant $T_{1/2}$ around 170 K, the $T(\text{LIESST})$ value has been observed to increase from 31 K for the gradual SC compound $[\text{Fe}(\text{PM--AzA})_2(\text{NCS})_2]$ to 78 K for the abrupt SC compound $[\text{Fe}(\text{PM--BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Further work is in progress on other FeN_6 families to identify the importance of cooperativity on the $T(\text{LIESST})$ and on the T_0 parameters. In fact, local modifications of the FeN_6 core (twist, elongation of the Fe–N bond length) and of the electronic distribution may also accompany the change of the aromatic ligand in the $[\text{Fe}(\text{PM--L})_2(\text{NCX})_2]$ series. Structural information of the light-induced HS species will be of particular importance, as recently published on the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ complexes [25,26], to independently analyze each contribution.

Let us now consider more in detail the inner coordination sphere along the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family. The structural properties have been reported at 298 K in LS state for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17] and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16] and in HS state for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18] and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ [18]. Crystals structures of dehydrated salts, as $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$ and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, cannot be achieved [16]. Nevertheless based on the crystal structures already described, the geometry of the inner coordination sphere is remarkably similar and almost independent to the nature of the salts. The iron atom is surrounded by six donor nitrogen atoms and the two ligand molecules coordinate in meridional planes of the octahedral. The important differences of these structures are related to the spin state of the metal atom. The average Fe–N distance of all the LS structures (1.95 Å [16,17]) is significantly shorter than in HS structures (2.16

Å [18]). In fact, the distances for each spin state are within the normal ranges. The LS/HS change of 0.21 Å in average Fe–N distance ($\Delta\bar{r}$) is typical for that observed in other iron(II) spin crossover systems. This point is particularly interesting and probes that the T_0 value of Fig. 5 is not only controlled by the horizontal and vertical displacements of the two potentials wells, as reflected by the change in $\Delta\bar{r}$ and in $T_{1/2}$ parameters. For instance, taking a similar $\Delta\bar{r}$ of 0.21 Å, the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]$ salts follow the $150T_0$ line while the SC compound $[\text{Fe}(\text{PM--BiA})_2(\text{NCS})_2]$ is close to the $120T_0$ line [14,27]. Similarly, the $[\text{Fe}(\text{PM--AzA})_2(\text{NCS})_2]$ compound with a $\Delta\bar{r}$ of 0.19 Å [27] is on the $100T_0$ line [14], whereas the $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ with a $\Delta\bar{r}$ of 0.17 Å [26] is one the $120T_0$ line [14]. Thus the influence on T_0 value of others parameters, such as the ‘stiffness’ of the cage complex or the twisting motion between ligands around the metal atom, has to be investigated more in details.

An other important parameter to analyze is the electronic contribution of the ligand of the inner coordination sphere. From the crystal properties of the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]$ salts, it is clear that a strong change of the electronic distribution within the ligand is anticipated during the dehydration [16,23]. Structural data have revealed that hydrated salts exhibit an extended hydrogen-bonded network, involving the uncoordinated NH groups of the pyrazole moieties, the anion and the water molecules [16,23]. The LS state of the hydrate form is favored by the presence of hydrogen bonding which weakens the N–H bond of the pyrazole moieties and increases the electron density on the coordinated diimine nitrogen. Consequently, the modification of the electron donor power of the coordinated diimine nitrogen associated with the dehydration process leads to an ‘apparent’ thermal spin transition, as followed by reflectivity for $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex in Fig. 3. In fact, the dehydrated form exhibits thermal spin transition at lower temperature. Now, if we discuss the influence of such electronic modification on T_0 , although the thermal spin crossover behavior of the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ family is strongly affected by the electronic modification of the ligand, the photomagnetic properties of the hydrate and the dehydrated compounds follow the same T_0 line.

The influence of the electronic factor on the T_0 factor seems to be minor. Such conclusion is also confirmed by the results on the $[\text{Fe}(\text{PM--L})_2(\text{NCX})_2]$ family, where for a given aromatic ligand (L) the $T(\text{LIESST})$ values of thiocyanato ($\text{X} = \text{S}$) and selenocyanato (Se) compounds follow the same T_0 line [14] independently of some small electronic change in the FeN_6 core.

Considering all the data, it seems that the role of the inner coordination sphere is particularly important in tuning the T_0 factor. In contrast, changes outside the sphere appear relatively negligible. The accumulation of further data constituting the $T(\text{LIESST})$ database should strengthen the validity of this finding. The recent observation of Hashimoto et al. [28] that the series of Co–Fe Prussian blue analogues follow the same $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ law with T_0 of 200 is particularly interesting. For such compounds, the photoinduced process is based on the charge-transfer-induced spin transition (CTIST) between two phases; i.e. one is mainly the Fe^{II} (LS, $S = 0$)–CN– Co^{III} (LS, $S = 0$) site (LT phase) and the other consisting mainly of the Fe^{III} (LS, $S = 1/2$)–CN– Co^{II} (HS, $S = 3/2$) site (HT phase). Thus, all the relaxation phenomenon can be explained by a single model using the potential curves of the LT and HT phases and thus the $T(\text{LIESST})$ database remains valid. The increase of the T_0 value can be correlated to the cooperativity as proposed by the authors [28] but also to the stiffness of the cage complex linked to the nature of the three-dimensional CN networks.

5. Conclusion

The comparison between the thermal and the photomagnetic properties of SC compounds provides new information on the LIESST phenomenon. For the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series the thermal process was first investigated, and the effect of dehydration was discussed. The photoinduced process at 10 K was then studied and the capacity of the compound to retain the light-induced HS information was estimated through the determination of the $T(\text{LIESST})$ value. Comparison between compounds in a $T(\text{LIESST})-T_{1/2}$

diagram confirmed the $T_0 - 0.3T_{1/2}$ relation established earlier. The $150T_0$ line followed by the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes gives for the first time measurable $T(\text{LIESST})$ values with $T_{1/2}$ around room temperature. The position of each compound along a T_0 line seems to be, at least in part, insensitive to the nature of the anion, degree of hydration and the cooperativity factors. Minor electronic modification of the ligand appears also of minor importance in determining T_0 within this series.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network ‘Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)’, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199.

References

- [1] C.J. O’Connor, in: Coronado, et al. (Eds.), *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, 1996, p. 521.
- [2] S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1.
- [3] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 543.
- [4] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [5] A. Hauser, *J. Phys. Chem.* 94 (1991) 2741.
- [6] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710.
- [7] A. Hauser, *Comm. Inorg. Chem.* 17 (1995) 17.
- [8] C.-L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6981.
- [9] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
- [10] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- [11] C.H. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339.
- [12] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- [13] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, *Angew. Chem.* 39 (2000) 3699.
- [14] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 115.
- [15] K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1645.

- [16] K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 869.
- [17] K.H. Sugiyarto, K. Weitzner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 50 (1997) 869.
- [18] K.H. Sugiyarto, M.L. Scuddler, D.C. Criag, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 755.
- [19] H.A. Goodwin, K.H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett* 139 (1987) 470.
- [20] T. Buchen, P. Gülich, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1134.
- [21] T. Buchen, P. Gülich, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4573.
- [22] E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem.* 20 (1996) 503.
- [23] K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 46 (1993) 1269.
- [24] L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2246.
- [25] J. Kusz, H. Spiering, P. Gülich, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 229.
- [26] M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 194.
- [27] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- [28] N. Shimamoto, S.-S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 678.

Nonlinear optical properties of polychlorotriphenylmethyl radicals: towards the design of ‘super-octupolar’ molecules

I. Ratera ^a, S. Marcen ^b, S. Montant ^c, D. Ruiz–Molina ^a, C. Rovira ^a,
J. Veciana ^a, J.-F. Létard ^{b,*}, E. Freysz ^c

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Campus Universitari de Bellaterra 08193, Cerdanyola, Spain

^b Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS 9048,
87 Av. Dr. A. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France

^c Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, UMR CNRS/Université 5796, 351 Cours de la Libération,
33405 Talence Cedex, France

Received 23 April 2002; in final form 26 June 2002

Abstract

Molecular quadratic hyperpolarizability (β_c) of substituted polychlorinated triphenylmethyl radicals, **1–8**, has been determined by using the harmonic light scattering (HLS) technique. Results showed that this *opens-shell* family known to possess a good chemical stability also exhibited a very large SONLO response. The presence of a permanent dipole moment in the ground state for some of these octupolar compounds makes them attractive candidates for further orientation by the poling technique. Data of compounds **1–8** have been discussed on the basis of a model describing the evolution of the β_c response for D_{3h} and C_{2v} symmetry groups. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decade, the interest in molecular design for the development of novel second-order nonlinear optical (SONLO) materials has considerably increased due to their potential applications in emerging optoelectronic technologies [1]. In this regard, organic compounds have received remarkable attention mainly due to their synthetic diversity. Most of the organic materials that

exhibit large microscopic second-order nonlinearity, β , consist of molecular structures in which strong electron-donating (D) and withdrawing (A) groups are connected through conjugated π -electron moieties. The major drawback of these D–A unidimensional systems is that strong nonlinearity is antagonized by a strong absorption at the visible harmonic wavelength. In the last few years, octupolar molecules belonging to planar T_d , D_{3h} or C_{3v} and nonplanar D_3 or C_3 symmetry groups have been proposed to improve the balance between the transparency and the SONLO signal [2,3]. Among octupolar compounds, organometallic and coordination molecules have attracted the attention of both physicists and chemists since a wide range of

* Corresponding author. Fax: +33-5-56-84-26-49.

E-mail address: letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr (J.-F. Létard).

metals with different oxidation states, as well as a large choice of ligands and geometries, may be obtained [2–7]. Various strategies are currently employed to further increase the molecular SONLO activity, such as the extension of the π -electron system, introduction of stronger D,A-groups [4] or the use of paramagnetic metal centers [5–7]. In this latter case, studies of the metal electronic configuration in planar [5,6] or in octahedral [7] geometry revealed that species having *open-shell* electronic states exhibit larger β values than analogous *closed-shell* systems. These results pointed out the possibility of using purely organic free radicals as molecules with large SONLO activities since their *open-shell* electronic states permit to expect the presence of accessible low-lying charge transfer electronic states enhancing the β values with respect to their *closed-shell* counterparts. In the present Letter, we will report the SONLO properties of substituted polychlorinated triphenylmethyl radicals by using harmonic light scattering (HLS) experiments. This family of radicals has been selected due to a remarkable high thermal, chemical, and photo-optical stability in contrast to the previous examples of organic radicals [6,8–13].

The polychlorinated triphenylmethyl radicals family has also been investigated because it is an opportunity to study the SONLO properties of open-shell octupolar molecules with permanent dipole moment in the ground state. In fact, a current challenge is the macroscopic organization of octupolar compounds in a noncentrosymmetric environment. In traditional D–A unidimensional systems several methods are well known, such as crystal engineering, LB films or electric field-induced orientation, while in octupolar compounds results are very limited. Theoretically, purely octupolar molecules show no ground-state dipole moment and thus are promising candidates for crystalline materials, as the lack of a dipole moment should favor a noncentrosymmetric arrangement [14,15]. But most purely octupolar compounds crystallize in a centrosymmetric arrangement and the absence of a permanent dipole moment prevents from poling by a static electric field. Macroscopic noncentrosymmetry order has been only induced by the recently developed all-

optical poling method [16,17]. Nevertheless, poling by a static electric field remains a method of choice since its particularly simple. Therefore, one may want to find a strategy to improve the SONLO properties of a molecular organization while preserving the existence of a permanent dipole moment at the molecular level. Data obtained on polychlorinated triphenylmethyl radicals will be then discussed and a model will be proposed.

2. Experimental

Reagents were obtained commercially and used as purchased. Synthesis of polychlorinated triphenylmethyl radicals, **1–8**, and X-ray crystal structures were reported previously [18–23]. Absorption and fluorescence were recorded on a Cary 5E spectrophotometer and Edinburgh Instruments spectrometer, respectively. Note that absorption at 532 is small and almost similar for all the investigated compounds. Therefore the resonant enhancement of β_c at the harmonic laser frequency is expected to be similarly weak and cannot account for the general trend we presented in Table 1. Fluorescence spectra were collected with spectroscopic solvents quality. The standard for the fluorescence quantum yield determinations with solvent refractive index correction was quinine bisulfate in 1 N H₂SO₄ ($\phi_f = 0.55$) and the experimental errors are $\pm 10\%$. All compounds have been investigated at 532 nm. Weak emissions have been recorded for **1** ($\phi_f = 0.09$), **2** ($\phi_f = 2 \times 10^{-3}$), **5** ($\phi_f = 0.19$), **6** ($\phi_f = 3 \times 10^{-3}$) and **8** ($\phi_f = 0.04$). Nevertheless, no direct correlation between emission and measured β_c value of Table 1 has been noticed.

Molecular nonlinear coefficient were performed in dichloromethane solution using the HLS experiment [24,25]. In fact, some of the investigated compounds belong to the D₃ symmetry groups and the traditional electric field induced second harmonic generation (EFISH) measurements were ruled out. The quadratic hyperpolarizability (β) was derived from the intensity ($I_{2\omega}$) of the incoherent scattered light at 532 nm according to

$$I_{2\omega}/(I_{\omega}^0)^2 = G(N_s\beta_s^2 + N_c\beta_c^2)e^{-N_c\sigma_{2\omega}l}, \quad (1)$$

Table 1
Numbering of the polychlorinated triphenylmethyl radicals, Ar¹Ar²Ar³C[•], studied

Radicals	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	λ_{\max} (log ϵ) ^a	β_c (log ϵ_{532})
1	C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	385 (4.5) 514 (3.0) 566 (3.0)	362 (2.9)
2	4H–C ₆ Cl ₄	C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	382 (4.5) 510 (3.0) 562 (3.0)	363 (3.0)
3	4CH ₃ –C ₆ Cl ₄	C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	383 (3.7) 504 (2.3) 560 (2.3)	118 (2.2)
4	3H,5H–C ₆ Cl ₃	C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	382 (4.6) 507 (3.0) 556 (3.0)	407 (3.0)
5	4H–C ₆ Cl ₄	4H–C ₆ Cl ₄	4H–C ₆ Cl ₄	373 (4.4) 486 (2.8) 574 (2.7)	237 (2.9)
6	3H,5H–C ₆ Cl ₃	3H,5H–C ₆ Cl ₃	3H,5H–C ₆ Cl ₃	373 (4.6) 496 (2.9) 540 (2.9)	755 (2.9)
7	C ₆ Cl ₅	3H,5H–C ₆ Cl ₃	3H,5H–C ₆ Cl ₃	378 (4.8) 504 (3.2) 547 (3.2)	593 (3.2)
8	3H,4NH ₂ ,5H–C ₆ Cl ₂	3H,5H–C ₆ Cl ₃	3H,5H–C ₆ Cl ₃	378 (4.4) 421 (3.8) 543 (3.3) 575 (3.5)	262 (3.3)

Absorption maxima (λ_{abs} , nm), molar extinction coefficients (ϵ , l mol⁻¹ cm⁻¹), quadratic molecular hyperpolarizability (β_c , 10⁻³⁰ esu) and molar extinction coefficients at 532 nm (ϵ_{532} , l mol⁻¹ cm⁻¹) in dichloromethane at room temperature.

^aNo modifications of either the general shape or the position of the maxima were observed before and after the SONLO experiments.

where I_{ω}^0 is the incident laser intensity and G is a constant relative to the collection and quantum efficiencies. The subscripts s and c denote solvent and molecule, respectively, while N is the number density of each component, $\sigma_{2\omega}$ is the molecular cross-section at the harmonic frequency and l is the effective optical path length.

The Q -switched Nd³⁺:YAG laser operating at 1064 nm yields a pulse of 10 ns duration at 10 Hz repetition rate. The incident pulse intensity is changed by a set composed of a computer controlled rotating half-wave plate followed by a Glan–Taylor polarizer. The fundamental laser beam was focused on the center of the 2 cm path quartz cell with a long focal length plano-convex lens ($f = 150$ mm). The light scattered perpendicular to the incident beam was detected with a photomultiplier tube (PMT). A low-pass filter was used to filter out Rayleigh scattered infrared light. An interference filter (532 nm central wavelength and 3 nm transmission bandwidth) permitted a second harmonic detection. The electrical signal from the PMT is first amplified then digitized by a lab-made box-car. The accuracy of our setup on the determination of β was checked on a p -nitroaniline sample in methanol. The error is estimated to be approximately $\pm 15\%$.

With our experimental conditions and in the laboratory frame, the input laser beam propagating along the Z -axis is polarized along the X -axis and the measured macroscopic β_c^2 valid for all the molecular symmetry is given by

$$\beta_c^2 = \beta_{XXX}^2 + \beta_{ZXX}^2, \quad (2)$$

where

$$\beta_{XXX}^2 = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii} + \frac{6}{35} \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_i \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \frac{12}{35} \sum_i \beta_{ikj}^2,$$

$$\beta_{ZXX}^2 = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii} - \frac{2}{105} \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj} - \frac{11}{105} \sum_i \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \frac{8}{35} \sum_i \beta_{ikj}^2$$

and i, j, k are defined in the molecular frame along the molecular axis labeled hereafter x, y, z . Therefore our experimental measurements only give access to two independent coefficients $\beta_{XXX}^2, \beta_{ZXX}^2$. Clearly, without simplifications about the molecular symmetry, it is almost impossible to deduce molecular hyperpolarizability $\beta_{ijk}^{(2)}$ from hyper-Rayleigh measurements. For instance, for molecules belonging to the C_2 group of symmetry, they are four independent $\beta^{(2)}$ (i.e., $\beta_{yyy}^{(2)}, \beta_{xyx}^{(2)}, \beta_{zyz}^{(2)}, \beta_{yxx}^{(2)}$) coefficients. Therefore unless some simplifications about the molecular symmetry are made, no useful information can be deduced from HRS experiments. For instance, the situation is greatly simplified, if one considers the molecule as planar, therefore belonging to C_{2v} group of symmetry, where only the $\beta_{xxx}^{(2)}, \beta_{xyy}^{(2)}$ coefficient remain. Further simplification is obtained for molecules belonging

to D_{3h} group symmetry since $\beta_{xxx}^{(2)} = -\beta_{xyy}^{(2)}$. For C_{2v} and D_{3h} molecules, the macroscopic hyperpolarizability is given by Eqs. (3) and (4), respectively,

$$\beta_c^2 = \beta_{xyy}^2 (31(1 + \beta_{xxx}/\beta_{xyy})^2/210 + 4(3 - \beta_{xxx}/\beta_{xyy})^2/210), \quad (3)$$

$$\beta_c^2 = 32\beta_{xxx}^2/105. \quad (4)$$

Such equation can be further extended to C_2 and D_3 molecules if β'_z components remain negligible in regard to the others β in-plane components. While such may look crude it has been proposed and justified for analyzing crystal violet analogous, known to belong to D_3 and C_2 group symmetries [26].

3. Results and discussion

Molecular nonlinear coefficients of compounds **1–8** were determined in CH_2Cl_2 solution at room temperature using HLS experiments. Fig. 1 shows a typical concentration dependence of the ratio $I_{2\omega}/(I_\omega^0)^2$ for this series of compounds. The curvature in the plots implies the intensity attenuation due to the absorption of the frequency doubled light. Fortunately, the absorption cross-section recorded at 532 nm is low (Table 1) and therefore

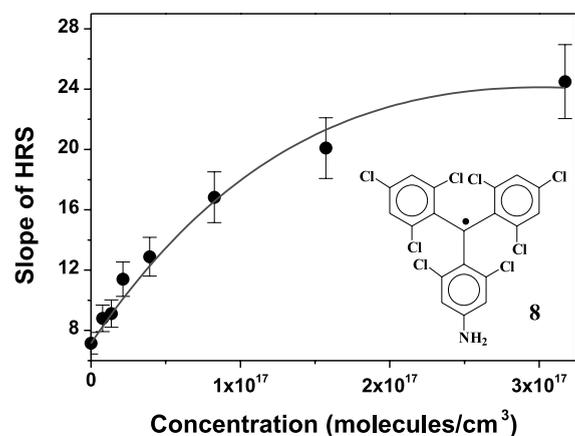


Fig. 1. Plot of hyper-Rayleigh scattering intensity versus the number density of radicals **8** in CH_2Cl_2 at room temperature. The curves in solid line represent the theoretical fit to equation (see text) obtained from the experimental data points.

the accuracy of the β value remains good for all the investigated compounds. The β values are calculated from the slope of the curve at the origin. The macroscopic value β_c of all the compounds (Table 1) were calibrated against CH_2Cl_2 ($\beta_s \approx 0.43 \times 10^{-30}$ esu), used as solvent.

Data reported in Table 1 show that the polychlorotriphenylmethyl radicals **1–8** exhibit very high SONLO response. In first view, it is not surprising since this family of radicals is structurally very similar to the octupolar symmetry of crystal violet, which exhibit a large β value [27–30]. In fact, both types of compounds have the general formulae $Ar^1Ar^2Ar^3Z$, where Z is an sp^2 hybridized atom – a C^+ in crystal violet and C in triphenylmethyl radicals – and Ar^i denotes an aromatic group. The polychlorotriphenylmethyl radicals **1–8** constitute a very attractive open-shell series that combines both a high NLO response and a good chemical, thermal, and photo-optical stabilities.

If we look more in detail the polychlorotriphenylmethyl radicals family it is interesting to note that **1–8** compounds belong to two different groups of symmetry. The symmetry of the studied radicals are either D_3 (**1,5,6**) or C_2 (**2–4** and **7–8**), assuming for some of the latter radicals that the substituents at the *para* position have time-averaged spherical shapes. The previous reported X-ray crystal structures of radicals **1,2,4–6** showed that the central C atom, bonded to the three phenyl rings, lies in the plane defined by the three bridging aromatic C atoms according with its sp^2 hybridization [18–23]. Moreover, the bulky Cl atoms in *ortho* positions induce a torsion of the phenyl rings around the bonds connecting with the central C atom with the same twist sense for the three rings so that the molecules adopt an helical arrangement.

From a symmetry point of view, a compound with a C_2 group of symmetry has a permanent dipole moment. The combination of both high β_c values and permanent dipole moment, as observed for **2–4** and **7–8** octupolar compounds, is very promising for designing molecular material with SONLO response at the macroscopic scale induced by poling technique with a static electric field. Obviously, the magnitude of the β_c values listed

for compounds 2–4 and 7–8 is strongly affected by the nature of the octupolar molecule. Independently, to the absorption cross-section and fluorescence, molecular hyperpolarizabilities are ranged between 118×10^{-30} esu (3) and 593×10^{-30} esu (7). This points out that the choice of the molecular arrangement with octupolar component is particularly important for further optimizing both the magnitude of the β_c value and the presence of a permanent dipole moment. As we pointed out previously, according to the data recorded with the HLS experiments, it is difficult to expect to optimize the NLO properties of molecules belonging to a C_2 group of symmetry since four independent coefficients contribute to the β_c value. Let us then reduce our approach to the simplest geometry; i.e., the planar one.

From a symmetry point of view, permanent dipole moment in planar geometry can be achieved by lowering the octupolar symmetry from D_{3h} to C_{2v} . In this latter symmetry, permanent ground state dipole moment can be oriented along the C_2 axis. Under our experimental HLS conditions [24,25], the expression β_c^2 of D_{3h} molecules only depends on β_{xxx}^2 (Eq. (4)) and of C_{2v} molecules on two molecular β_{xxx} and β_{xyy} components (Eq. (3)). Therefore, the case of C_{2v} molecules is more complex. With constant β_{xyy} , the β_c^2 is predicted to either increase or decrease depending on the sign and the amplitude of the β_{xxx}/β_{xyy} ratio (Fig. 2). Let us consider the 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) and the pentachlorobenzene (PCB) compounds as example. Both of them have an octupolar component and belong, respectively, to D_{3h} and C_{2v} group of symmetry. Experimental HLS measurements show that the macroscopic molecular hyperpolarizability of TCB ($\beta_c = 22 \times 10^{-30}$ esu) is higher than of PCB ($\beta_c = 8 \times 10^{-30}$ esu). This behavior can be qualitatively understood according to Fig. 2, by placing the x -axis along the H-phenyl-Cl axis and the z -direction perpendicular to the phenyl ring of the octupolar molecule. TCB belongs to D_{3h} group symmetry and the ratio β_{xxx}/β_{xyy} is equal to -1 while for PCB with C_{2v} group the β_c^2/β_{xyy}^2 is directly dependent of the ratio β_{xxx}/β_{xyy} . From TCB to PCB, electronic modifications are very small and then the β_{xxx}/β_{xyy} factor should remain negative. Moreover, it can be considered

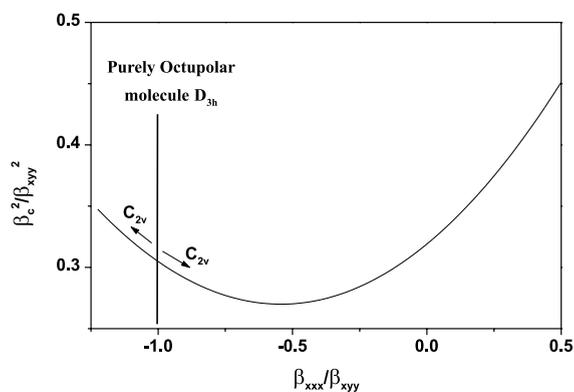


Fig. 2. Relation between the macroscopic β_c^2 and the two molecular β_{xxx} , β_{xyy} components for planar molecule belonging either to C_{2v} and D_{3h} symmetry groups. In our experimental HLS conditions, the β_{xxx}/β_{xyy} ratio of purely octupolar compound (D_{3h} symmetry group) is equal to -1 .

that the β_{xxx} increases more slightly than the β_{xyy} from TCB to PCB, as the increase number of Cl groups favors the electronic delocalization along the Y -axis. Consequently, according to Fig. 2, the negative β_{xxx}/β_{xyy} ratio is predicted to decrease from TCB (D_{3h}) to PCB (C_{2v}) and the β_c^2/β_{xyy}^2 should decrease, as experimentally observed.

The relationship between β_c^2/β_{xyy}^2 and β_{xxx}/β_{xyy} (Fig. 2) appears then particularly useful to further design octupolar molecules with high SONLO molecular properties and permanent ground state dipole moments. The main condition for octupolar molecules is that they should have vanishing molecular components, such as β_{zyy} and β_{zzz} , along a unique Z -axis. Basically, this condition is fulfilled for a planar configuration where the contribution of molecular components, such as β_{zyy} with the Z -axis perpendicular to the molecular plane, can be neglected. But this situation also occurs for other octupolar molecules having a three-bladed propeller conformation where each blade has a local C_2 symmetry and which show either a D_3 or C_2 symmetry. The β tensor element with the z element, such as β_{zzz} , are not strictly zero for D_3 or C_2 symmetry but these components can be neglected in comparison to the others β in-plane components (β_{yyy} , β_{xxx} , etc.) [26]. This hypothesis seems to be also realistic for the polychlorinated triphenylmethyl radicals family. The X-ray data

have revealed that the z -contribution linked to the helical arrangement induced by the torsion angle of the phenyl rings around the bonds connecting with the central C remained modest in regard to the x, y -contributions [18–23].

According to Fig. 2, the β_c^2 of a C_{2v} (or C_2) molecules with constant β_{xyy} is predicted to either increase or decrease depending on the sign and the amplitude of the β_{xxx}/β_{xyy} ratio. In Table 1, the optical properties of studied radicals are presented. It is interesting to compare such properties gathering the compounds in two series. One series, radicals **1–4**, containing two (or three) octupolar building blocks derived from PCB, while the other series, radicals **6–8**, have two (or three) of such blocks derived from TCB. Concerning the first series, the experimental β_c value of the purely octupolar compound **1** (362×10^{-30} esu) is similar to **2**, larger than **3** (118×10^{-30} esu) and lower than **4** (407×10^{-30} esu). This well confirms that for a series of C_2 molecules the β_c value may also either decrease or increase, as predicted by Fig. 2. The increase of β_c for **4** versus **1** is particularly interesting, as the former compound combines both a large SONLO signal and a permanent dipole moment. The study of compounds PCB and TCB has already showed that the β_{xyy} contribution decreases from PCB to TCB. Therefore in regard to the octupolar compound **1** (D_3 , $\beta_{xxx}/\beta_{xyy} = -1$) compound **4** is expected to possess a $\beta_{xxx}/\beta_{xyy} < -1$ and according to Fig. 2 this perfectly explains the increase of the β_c value assuming that other components remain constant. Note that this argument holds since we neglect the z tensor elements such as β_{zzz} . Similar argument allows understanding the β_c decrease from radicals **6** to **7**.

From all these examples, it is now clear that the model proposed in Fig. 2 can be useful to further optimize compounds belonging to D_{3h} and C_{2v} symmetries and also D_3 and C_2 symmetry if the z components remain negligible. Starting from D_{3h} (or D_3) symmetry ($\beta_{xxx}/\beta_{xyy} = -1$) increases of the β_c value can be obtained by rising the β_{xxx} component or by lowering the β_{xyy} component. Further chemical modifications of the radicals with donor–acceptor substituents are currently in progress.

Let us now examine if synergetic effect can be observed for a given symmetry between an indi-

vidual pure octupolar molecule and a ‘super-octupolar’ systems constituted itself with individual octupolar blocks. The study of the polychlorinated triphenylmethyl radicals gives access to such ‘super-octupolar’ systems. Indeed, each radical compounds **1–8** are composed of three individual building blocks having an octupolar contribution and the whole molecule has also a global octupolar contribution. Along this line, the comparison between purely octupolar radical compounds **1** and **6** is very interesting.

Both systems have a D_3 symmetry and according to the model of Fig. 2 compounds **1** and **6** remain in the $\beta_{xxx}/\beta_{xyy} = -1$ situation. They are composed of three individual building blocks with octupolar contributions based on PCB and TCB, respectively. HLS measurements show that the β_c value of **1** (362×10^{-30} esu) is lower than of **6** (755×10^{-30} esu). Interestingly, these experimental data follow the trend of the molecular hyperpolarizabilities derived from each individual octupolar blocks; i.e., PCB (8×10^{-30} esu) and TCB (22×10^{-30} esu), suggesting that a synergetic effect between individual building blocks may occur. Nevertheless, the absorption of PCB and TCB are so different than the analogous compounds **1** and **6** that due to potential resonant enhancement effect any significant conclusion about the ‘super-octupolar’ nature of the polychlorotriphenylmethyl radicals remains uncertain. Further works along this idea are currently in progress.

4. Conclusion

We showed for the first time that the polychlorotriphenylmethyl radicals **1–8** constitute a very attractive open-shell series that combines both a high NLO response and good chemical, thermal, and photo-optical stabilities. We also demonstrated that some compounds belonging to C_2 symmetry group exhibit high SONLO value. Variation between compounds has been interpreted according to the model proposed in Fig. 2. Finally, we suggested that a synergetic effect between octupolar blocks leading to the formation of a ‘super-octupolar’ system may occur. Others compounds belonging to D_3 symmetry are cur-

rently prepared to further understand this synergetic phenomenon. This approach is important for organizing independent octupolar molecules at a macroscopic scale.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support of the European Union in the frame of the TMR programs 3MD Network (Contract ERBFMRX CT980181) and TOSS Network (Contract ERBFMRX CT98-0199D), of the COST D14 program, of the DGES (project PB96-0802-C02-01), on the CIRIT (project SGR 96-00106) and of the Region Aquitaine. R.Z. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a postdoctoral grant and I.R. is grateful to a CSIC-Carburros Metlicos and ESF for a travel fellowship.

References

- [1] D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vols. 1–2, Academic Press, New York, 1987.
- [2] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* 94 (1994) 77.
- [3] C. Dhenaut, I. Ledoux, I.D.W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgoult, H. Le Bozec, *Nature (London)* 374 (1995) 339.
- [4] H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 229.
- [5] S. Di Bella, I. Fragalá, I. Ledoux, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9481.
- [6] S. Di Bella, I. Fragalá, T.J. Marks, M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12747.
- [7] J.-B. Gaudry, L. Capes, P. Langot, S. Marcén, M. Kollmannsberger, O. Lavastre, E. Freysz, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000) 321.
- [8] M. Takahashi, S. Yamada, S. Matsuda, H. Nakanishi, E. Tsuchida, H. Nishide, *Chem. Commun.* (1997) 1853.
- [9] P.M. Lundquist, S. Yitzchaik, T.J. Marks, G.K. Wong, S. Di Bella, R. Cohen, G. Berkovic, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 14055.
- [10] P.G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science* 263 (1994) 658.
- [11] L. Angeloni, A. Caneschi, L. David, A. Fabretti, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. Le Lirzin, R. Sessoli, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1047.
- [12] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3936.
- [13] C. Nicoud, G. Serbutoviez, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Chem. Phys. Lett.* 175 (1990) 257.
- [14] I. Ledoux, J. Zyss, J.S. Siegel, J. Brienne, J.M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 440.
- [15] J. Zyss, S. Brasselet, V.R. Talladi, G.R. Desiraju, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 658.
- [16] C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1994) 2347.
- [17] J.M. Nunzi, F. Charra, C. Fiorini, J. Zyss, *Chem. Phys. Lett.* 219 (1994) 349.
- [18] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, Brichfeus, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5608.
- [19] J. Veciana, J. Carilla, C. Miravittles, E. Molins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 812.
- [20] J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 131.
- [21] A. Port, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174.
- [22] E. Bunzel, T. Durst (Eds.), *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [23] A.H. Gomez de Mesquita, C.H. Mac Gillarvy, E. Eriks, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 437, and references cited therein.
- [24] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 3285.
- [25] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 675.
- [26] Y.-K. Lee, S.-J. Jeon, M. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10921.
- [27] J. Zyss, T. Chauvan, C. Dhenaut, I. Ledoux, *Chem. Phys.* 177 (1993) 281.
- [28] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9320.
- [29] C. Lambert, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 512.
- [30] S. Brasselet, F. Cherioux, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1915.

Invited Review

Spin Crossover Properties of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ Complex – *Phases I and II*

Jean-François Létard^{1,*}, Guillaume Chastanet¹, Olivier Nguyen¹,
Silvia Marcén¹, Mathieu Marchivie¹, Philippe Guionneau^{1,*},
Daniel Chasseau¹, and Philipp Gülich²

¹ Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux,
UPR CNRS No. 9048, F-33608 Pessac, France

² Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Universität Mainz,
D-55099 Mainz, Germany

Received August 26, 2002; accepted August 30, 2002

Published online November 21, 2002 © Springer-Verlag 2002

Summary. In the present review, we reexamine the photomagnetic properties of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, *cis*-bis(thiocyanato)-bis[(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl)]iron(II), compound which exhibits, depending on the synthetic method, an exceptionally abrupt spin transition (*phase I*) with a very narrow hysteresis ($T_{1/2\downarrow} = 168\text{ K}$ and $T_{1/2\uparrow} = 173\text{ K}$) or a gradual spin conversion (*phase II*) occurring at 190 K. In both cases, light irradiation in the tail of the ¹MLCT-LS absorption band, at 830 nm, results in the population of the high-spin state according to the light-induced excited spin-state trapping (LIESST) effect. The capacity of a compound to retain the light-induced HS information, estimated through the *T*(LIESST) experiment, is determined for both phases. Interestingly, the shape of the *T*(LIESST) curve is more gradual for the *phase II* than for the *phase I* and the *T*(LIESST) value is found considerably lower in the case of the *phase II*. The kinetics parameters involved in the photo-induced high-spin → low-spin relaxation process are estimated for both phases. From these data, the experimental *T*(LIESST) curves are simulated and the particular influence of the cooperativity as well as of the parameters involved in the thermally activated and tunneling regions are discussed. The Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH), originally described for the strongly cooperative *phase I*, is also reinvestigated. The quasi-static LITH loop is determined by recording the photostationary points in the warming and cooling branches.

Keywords. Spin crossover; Iron(II); Photomagnetism; Kinetic relaxation.

* Corresponding authors. E-mail: letard@icmcb.u-bordeaux.fr

1. Introduction

Today, a promising strategy in the development of information technology is offered by the small-upward (bottom-up) approach where molecules or assemblies of molecules are used for information processing [1]. In this context, molecular bistability, that is the ability of a molecular system to occur in two different electronic states, is a particularly interesting property since logic operations can be executed. One of the most fascinating example of molecular bistability is certainly given by the spin crossover (SC) phenomenon discovered by *Cambi et al.* in 1931 on iron(III) dithiocarbamate complexes [2], and some 30 years later by *Baker and Bobonich* on the first iron(II) coordination compound [3]. Many examples of SC complexes, particularly of iron(II) and iron(III) became shown thereafter [4–6]. In fact, it is only during the 1980's that researchers realized that SC compounds could be used as active elements in memory devices [7] and the iron(II) transition metal ion was particularly studied [8]. In this latter metal case, at the molecular scale, the SC phenomenon corresponds to an intra-ionic transfer of two electrons occurring in the nanosecond scale between the e_g and t_{2g} orbitals. The phenomenon may be induced by a change of temperature, of pressure, or by light irradiation [8].

The first photomagnetic effect on an iron(II) SC compound was reported by *Decurtins et al.* in 1984 [9]. The authors demonstrated the possibility to convert a low-spin (LS) state into a metastable high-spin (HS) state at sufficiently low temperatures (≤ 50 K) by using green light irradiation. This phenomenon was named the Light-Induced Excited Spin-State Trapping (LIESST effect). Later on, *Hauser* proved that red light switches the system back from the HS to the LS state (reverse-LIESST) [10]. Today, the LIESST effect has been observed in a large number of iron(II) systems [8, 11]. From all these examples, we have learned that due to the large increase in metal-ligand bond lengths during the light-induced population of the HS state at low temperatures, the role of the elastic interactions are particularly important for the interpretation of the photomagnetic data [12]. The resulting elastic interactions may be pictured as an internal pressure which is proportional to the concentration of the low-spin species. In diluted systems, the HS \rightarrow LS relaxation is single exponential whereas in concentrated systems the curves follow a sigmoidal behavior due to a self-accelerating process resulting from the cooperative interactions.

Another important feature of the LIESST effect is that trapping the system in a metastable HS state requires very low temperatures. Usually, above 50 K, the metastable HS state decays within minutes and the “information” is erased. The relaxation process follows the non-adiabatic multi-phonon theory with a temperature independent HS \rightarrow LS relaxation below ~ 50 K [13] and a thermally activated process at elevated temperature which can be regarded as a tunneling from thermally populated vibrational levels of the HS state [14]. Nevertheless, in some unexplained cases, long-lived metastable HS states have been reported even at elevated temperatures [15, 16], suggesting that some unknown secondary reactions in the nearby lattice surroundings of a light-generated HS complex molecule are able to stabilize the metastable HS state. In this context, we have introduced the notion of critical LIESST temperature, $T(\text{LIESST})$, defined as the temperature for which the light-induced HS information is erased [17]. Our idea was to constitute a data base which collects the photomagnetic properties of a large number of iron(II) SC compounds. Today, more than thirty SC compounds have been characterized with the same $T(\text{LIESST})$

procedure. It seems already that a direct relation exists between the $T(\text{LIESST})$ value and the thermal spin transition temperature, ($T_{1/2}$); *i.e.* $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ with T_0 estimated at $T \rightarrow 0$ [18, 19]. The influence of the coordination sphere (nature of the organic core, of the anion, of the hydration degree) and of the cooperativity on the magnitude of the $T(\text{LIESST})$ is currently investigated [19].

In the present paper, we review the particular case of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, *cis*-bis(thiocyanato)-bis[*(N-2'*-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl)] iron(II), compound. This system has been selected by reason of the presence of two phases exhibiting different magnetic and photomagnetic properties [17, 20–27]. The thermal SC regimes is either gradual (*phase II*) or exceptionally abrupt (*phase I*) with a narrow hysteresis of ca. 5 K ($T_{1/2 \downarrow} = 168$ K and $T_{1/2 \uparrow} = 173$ K) and, consequently, the particular role of the cooperativity on the $T(\text{LIESST})$ value will be investigated.

In Section 2, some highlights concerning the thermal spin crossover properties of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound will be recalled. In Section 3, on the basis of new results the photomagnetic properties of both phases will be reexamined. The Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH) [17], originally described for the strongly cooperative *phase I*, will also be reinvestigated. The various kinetics parameters involved in the HS \rightarrow LS relaxation will be determined and the $T(\text{LIESST})$ curve will be simulated. In Section 4, the kinetics parameters of the strongly cooperative *phase I* will be compared to the weak cooperative *phase II*. The influence of these parameters on the $T(\text{LIESST})$ value will be analyzed.

2. Highlights on the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ Complex

2.1. Synthesis

The first description of the synthesis of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ complex was reported in 1997 and the analysis of the SC properties recorded for the powder sample form gave a gradual spin transition [20]. Later on in 1998, we have reported that a change of the synthetic conditions allowed to obtain a new phase with an exceptionally abrupt spin transition [17]. The abrupt form was arbitrarily named *phase I* and the gradual spin conversion *phase II*. Today, the synthesis of the two phases has been performed several times. From all these experiments, we have learned that the main difference in the synthesis procedure concerns the speed to obtain the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ complex. In some intermediate case, the final powder compound corresponds to a mixture of both phases and the magnetic data revealed the summation of both behavior.

The procedure to obtain the *phase I* was as following. Under nitrogen atmosphere, 2.7 g of iron(II) sulfate heptahydrate, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (9.7 mmol) and 1.8 g of potassium thiocyanate, KNCS, (19 mmol) were dissolved in 20 cm³ of freshly distilled methanol [17]. The presence of ascorbic acid was used to prevent the iron(II) oxidation. The colorless solution of $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ was separated from the white precipitate of potassium sulfate by filtration, and added dropwise to a stoichiometric amount of *PM-BiA*, *N-2'*-pyridyl-methylene-4-aminobiphenyl (5 g, 19 mmol) in 20 cm³ of methanol. The green $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ precipitate was then slowly formed. The *PM-BiA* ligand was synthesized from the 2-pyridinecarbaldehyde and the aminobiphenyl.

The *phase II* was obtained by a fast precipitation of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ complex [20, 21]. For this, we have used an excess of *PM-BiA* ligand (1 g, 3.88 mmol) in regard to $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (0.27 g, 0.97 mmol) and KNCS (0.189 g, 1.94 mmol) constituents and moreover the methanol quantity was limited to 5 cm^3 .

2.2. Thermal Spin Transition Behavior

Figure 1 compares the spin transition properties recorded for the two phases of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound [17, 20–22]. At room temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ product (χ_{M} stands for the molar magnetic susceptibility and T the temperature) is close to $3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, corresponding to what is expected for a quintet HS ground state. When the temperature is lowered, the magnetic signal of the *phase II* gradually decreases while the $\chi_{\text{M}}T$ product of the *phase I* drops suddenly within 2 K around 168 K. Below 150 K, the magnetic responses of both phases are close to zero, indicating the presence of solely a singlet LS ground state. In the warming mode, the $\chi_{\text{M}}T$ product of the *phase II* smoothly increases and the magnetic data perfectly correspond to those obtained in the cooling mode, showing that a complete gradual spin transition occurs at $T_{1/2} = 198 \text{ K}$ without thermal hysteresis (Fig. 1a). For the *phase I*, the magnetic data recorded during the warming mode abruptly increase, within 1 K, at 173 K. The compound exhibits a complete abrupt spin transition with a thermal hysteresis loop of 5 K ($T_{1/2\downarrow} = 168 \text{ K}$ and $T_{1/2\uparrow} = 173 \text{ K}$, see Fig. 1b).

The thermal spin crossover properties of the *phase I* has also been investigated by *Mössbauer* spectroscopy. Figure 2 shows a representative series of *Mössbauer* spectra recorded at various temperatures. From the spectra recorded at 200 K (and above) and at 140 K (and below), it has been checked that the thermal spin transition of the *phase I* is complete. For instance, the spectrum at 200 K presents a unique doublet characteristic of iron(II) in HS state, the isomer shift δ being $0.91(1) \text{ mm/s}$ (relative to α -iron) and a quadrupole splitting E_{Q} being $2.82(1) \text{ mm/s}$, while the spectrum at 140 K shows only the doublet characteristic of the iron(II) LS state with

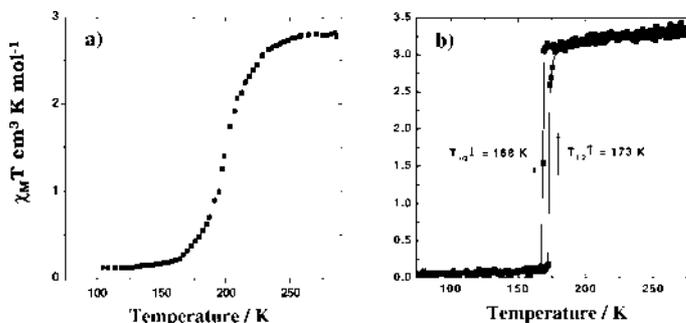


Fig. 1. $\chi_{\text{M}}T$ product vs. T (χ_{M} stands for the molar magnetic susceptibility and T the temperature) in the 80–300 K region of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in both warming and cooling modes. (a) *phase II*; (b) *phase I*. The thermal spin transition has been followed with a Manics DSM-8 fully automatized *Faraday*-type magnetometer equipped with an DN-170 Oxford Instruments continuous-flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at *ca.* 0.8 Tesla and in the 80–300 K temperature range

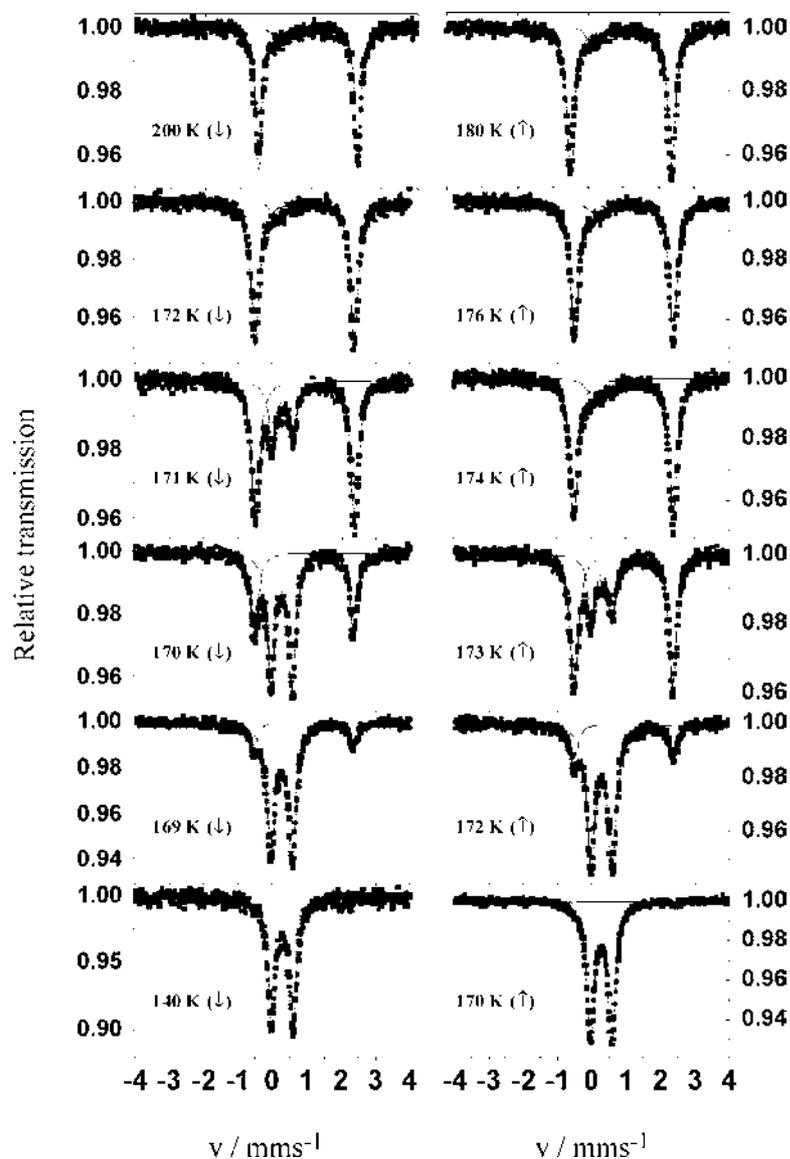


Fig. 2. Mössbauer spectra of *phase I* at different temperatures

$\delta = 0.28(1)$ mm/s and $E_Q = 0.62(1)$ mm/s. The spectra recorded in the vicinity of the 168–172 K region show the coexistence of the two spin isomers with strongly temperature-dependent relative intensities. Figure 3 reports the calculated HS area fractions as function of the temperature during the cooling and warming modes. This result has confirmed the exceptional abrupt character of the thermal spin transition and the presence of a thermal hysteresis of 5 K obtained by magnetic susceptibility measurements.

In the particular case of the strongly cooperative *phase I*, pressure experiments have also been performed [22]. The aim was to study the effect of an external pressure on the hysteresis loop. Figure 4 recalls the magnetic properties obtained

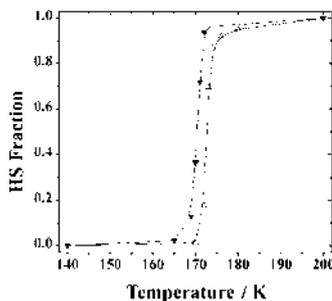


Fig. 3. Plot of the HS fraction vs. T of *phase I* determined by Mössbauer spectroscopy in the warming and the cooling modes

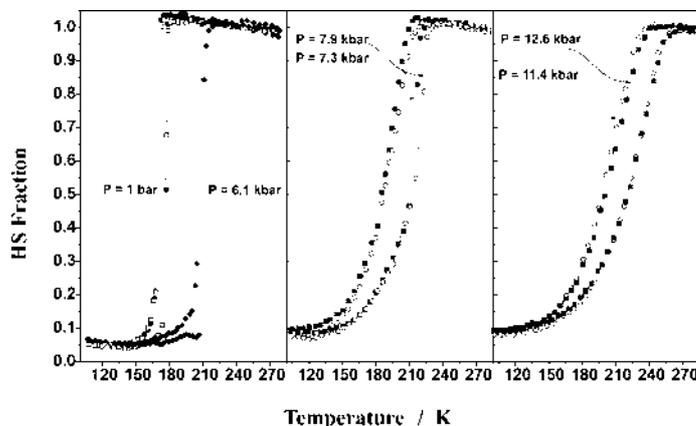


Fig. 4. HS fraction under hydrostatic pressures for the *phase I*

under hydrostatic pressure. When the pressure increases from 1 bar to 6.1 kbar, the transition temperature $T_{1/2}$ was observed to shift upwards and the width of the hysteresis was reduced. At higher pressures, 7.3 kbar and 7.9 kbar, the hysteresis width became large (25 K), and beyond 10 kbar, the spin crossover was found to become more gradual and the hysteresis width slightly diminished. The increase of the hysteresis loop in the vicinity of 7–8 kbar has been interpreted as the presence of a new phase transition [22]. Nevertheless, whatever the nature reached in the high pressure domain, these data show that the width of the thermal hysteresis remains smaller than 25 K. It was not possible to drastically affect the cooperativity of the *phase I*, linked to the supramolecular organization of the aromatic ligand, by an external pressure perturbation.

2.3. X-Ray Investigation

The $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound is a member of the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family with *PM-L* the *N*-2'-pyridylmethylene-4-aminoaryl ligand. Interestingly, this family of complexes offers a large diversity of the spin conversion features together with, in a first approach, similarities in the structural properties [23–27]. A careful comparative examination of the crystal structures determined both in the

HS and the LS states sheds light on some differences within the crystal packing. These differences have turned out to be directly connected to the diversity of the spin conversion features. For instance, the paramount role of hydrogen bonds has been pointed out.

The crystal structures of the *phase I* have been determined at 293 K, 140 K [17] and 30 K [25] and those of *phase II* at 293 K and 120 K [27]. The temperature dependence of the cell parameters has also been determined for both phases and the thermal expansion tensors discussed [23–27]. It is important to note that the single crystals of *phase I* and *phase II* are hardly differentiable by microscope observation as they show no significant differences in morphology. In order to identify the nature of a batch of samples (in powder or single crystal form), a quick X-ray powder experimental diffractogram have been compared to the ones calculated from the single crystal X-ray crystal structures of the two phases. Indeed, the *phase I* and *phase II* diffractograms appear to be notably different (Fig. 5).

At room temperature, *phase I* crystallises in the orthorhombic space group $Pccn$ ($a = 12.949(7) \text{ \AA}$, $b = 15.183(2) \text{ \AA}$, $c = 17.609(5) \text{ \AA}$, $V = 3462(2) \text{ \AA}^3$) and *phase II* in the monoclinic space group $P2_1/c$ ($a = 17.358(5) \text{ \AA}$, $b = 12.602(2) \text{ \AA}$, $c = 17.570(5) \text{ \AA}$, $\beta = 115.68(1)^\circ$, $V = 3464(2) \text{ \AA}^3$). Interestingly, the unit cell volumes of both phases are identical and the unit cell contains four entities. In the orthorhombic phase, iron atoms lie on a two-fold axis and consequently the molecule is symmetrical, which is not the case in the monoclinic phase. The main intramolecular differences in the *phase II* concerns one of the two external phenyl groups of the complex which displays very large atomic displacement parameters. Otherwise, the geometry of the FeN_6 octahedron is very similar in both phases at room temperature. For instance, the Fe–N bond lengths as well as the associated distortion parameter Σ of the two phases are very similar. Likewise, despite the difference in space group, the crystal packing is also similar (Fig. 6). One of the differences comes from the perfect alignment of the iron atoms, for symmetrical reasons, in *phase I* while these atoms form a zigzag arrangement in *phase II*. The packing is driven by π – π interactions between neighbouring complexes as well as intermolecular hydrogen like contacts involving the NCS branches. These intermolecular interactions show some

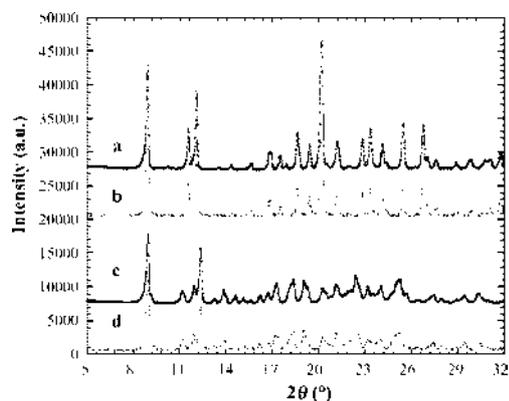


Fig. 5. Simulated and experimental powder diffractograms of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in *phase I* (a, b respectively) and in *phase II* (c, d respectively)

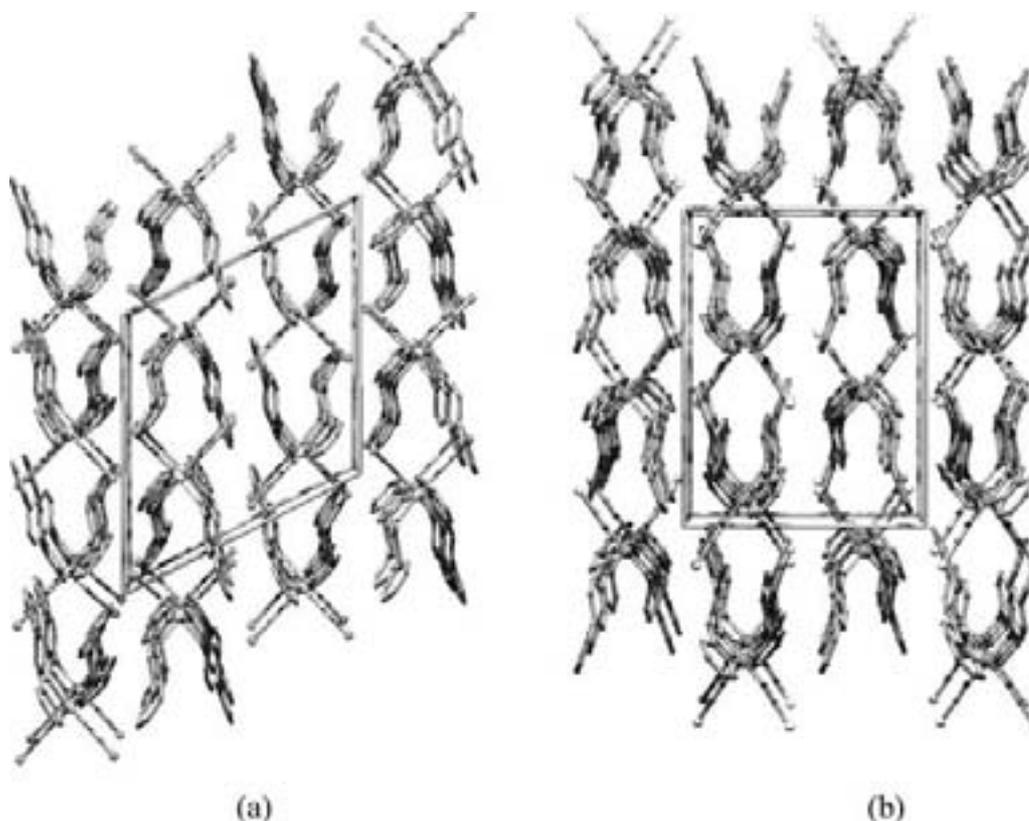


Fig. 6. Crystal packing and unit cell of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in the monoclinic phase (a) and in the orthorhombic phase (b)

small differences in both structures but the main difference involves the sulphur atoms. Indeed, the intermolecular hydrogen like contacts $\text{S} \cdots \text{HC}$ is significantly shorter in *phase I* ($\text{S} \cdots \text{C}$: 3.41(1) Å) than in *phase II* ($\text{S} \cdots \text{C}$: 3.54(1) Å).

At low temperature, below the spin crossover, no essential modification occurs in the crystal structures. From 293 K to 140 K, the amplitude of contraction of the unit cell is slightly larger in *phase II* (149 \AA^3) than in *phase I* (125 \AA^3). On going from HS to LS, the amplitude of the geometrical modifications of the FeN_6 octahedron are comparable: the average variation of bond lengths is $\Delta r = 0.218 \text{ \AA}$ in *I* and $\Delta r = 0.200 \text{ \AA}$ in *II* and the Σ parameter decreases by 39° in *I* and 37° in *II*. The FeN_6 octahedron volume is reduced by 3 \AA^3 at the spin crossover in both phases like for all the Fe(II) complexes investigated up to now [26]. Interestingly, the length of the intermolecular hydrogen like contacts $\text{S} \cdots \text{HC}$, discussed above, becomes identical for both phases in the low spin state: $\text{S} \cdots \text{C}$: 3.44(1) Å for *phase I* and 3.45(1) Å for *phase II*.

3. Light-Induced Excited Spin-State Trapping (LIESST)

3.1. UV-Visible Absorption

The absorption spectra of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ have been performed for both phases at room temperature under various experimental conditions, in KBr pellet,

in cellulose acetate film, as well as in solution of acetonitrile and of butyronitrile. All the spectra are similar. In acetonitrile, the electronic absorption spectrum contains mainly three absorption bands at 256 nm ($\epsilon = 38000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), at 337 nm ($\epsilon = 22600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and at 585 nm ($\epsilon = 1230 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). This spectrum is typical for an iron(II) spin-crossover compound where the metal ion is conjugated with an aromatic ring [28, 29]. The electronic transitions below 350 nm can be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the *PM-BiA* ligand and those around 590 nm to the metal-to-ligand charge-transfer bands of the LS state (${}^1\text{MLCT-LS}$).

The evolution of the UV-visible spectra as function of temperature has been followed in butyronitrile solution and in cellulose acetate film. In both cases, the decrease of the temperature results in an enhancement of the ${}^1\text{MLCT-LS}$ band. At low temperature, the general aspect of the UV-Visible spectra recorded at room temperature is conserved and the color of the compound remains unchanged. This particular finding contrasts with what happens for tetrazole and triazole SC derivatives, where the spin transition is accompanied by a drastic color change between violet (or pink) in the LS state and white in the HS state [7]. In fact, in the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound, the intense and broad ${}^1\text{MLCT-LS}$ band situated in the visible range totally overlaps with the forbidden d-d transitions of the LS and HS states and any temperature dependence of the d-d transitions remains insignificant.

3.2. LIESST Experiments

In 1998, it was reported that the metastable HS state can be generated at 10 K by irradiating the *phase I* with a Kr^+ Laser ($\lambda = 647.1\text{--}676.4 \text{ nm}$), through the well-known LIESST effect. One year later, a similar behavior was described for the *phase II*. In both cases, the photoinduced HS fraction at 10 K was estimated to be around 20%. Figure 7 shows the photomagnetic properties recorded on both phases by irradiating with a diode laser emitting at 830 nm. Obviously, the magnetic signal at 10 K under irradiation rapidly increases. The $\chi_{\text{M}}T$ product reached after saturation

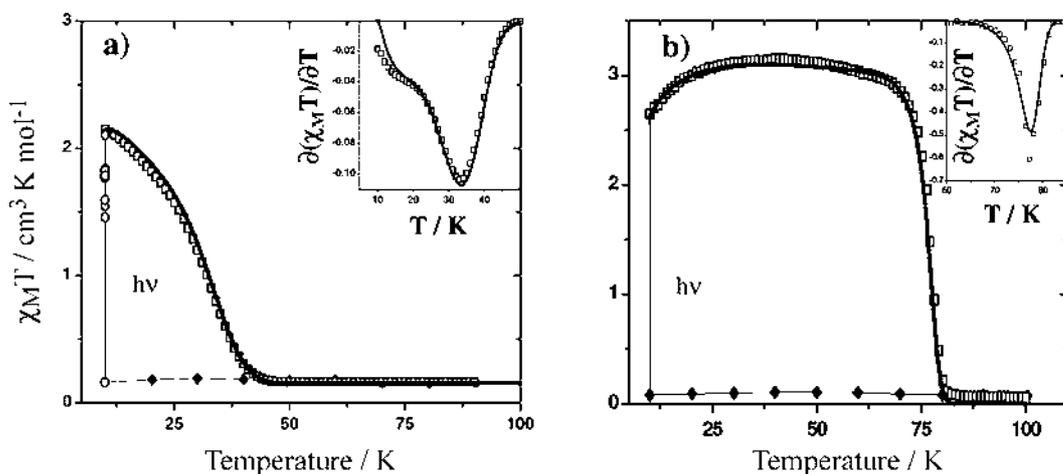


Fig. 7. Evolution of $\chi_{\text{M}}T$ product vs. T before (\blacklozenge), during (\circ) and after (\square) irradiation at 830 nm. (a) *phase II*; (b) *phase I*. The minimum of the derivative of $\chi_{\text{M}}T$ vs. T (inserts) gives the $T(\text{LIESST})$ value. The solid lines represent the simulation obtained according to Eq. (7)

was close to $2.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for the *phase I* and close to $2.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for the *phase II*. Figure 7 also reports on the $T(\text{LIESST})$ experiments. At the saturation of the magnetic signal reached under light irradiation (830 nm) at 10 K, the light was turned off and the temperature was slowly increased at a rate of 0.3 K min^{-1} . Interestingly, these $T(\text{LIESST})$ curves are strongly different. The magnetic response of the *phase II* continuously decreases with increasing temperature and the $T(\text{LIESST})$ value is 34 K. On the contrary, the $\chi_M T$ product of the *phase I* is almost independent of temperature up to *ca.* 70 K and the $T(\text{LIESST})$ value is estimated to be 78 K. The magnetic response of the *phase I* only decreases in the vicinity of 75–79 K.

From these photomagnetic data it follows: i) The increase of the magnetic signal recorded at 10 K under irradiation at 830 nm suggests that direct LIESST process occurs for both phases. This differs from the reverse-LIESST effect previously observed in these experimental conditions for tetrazole derivatives. In fact, this behavior can be understood by the presence of an intense $^1\text{MLCT-LS}$ electronic transition which totally masks the $d-d$ transition of the HS state expected around 800–850 nm. Consequently, irradiation at 830 nm, in the $^1\text{MLCT-LS}$ absorption band, induced the population of the metastable HS state through the direct LIESST process. ii) The second remark refers to the comparison of the $\chi_M T$ product determined at the maximum of the $T(\text{LIESST})$ curves and the value recorded at room temperature. For the *phase I*, the light irradiation at 830 nm induces a nearly quantitative $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ photoconversion while light irradiation at 647.1–676.4 nm or at 532 nm only generates 20% of photoinduced HS fraction. This points out the particular role of the $^1\text{MLCT-LS}$ absorption band. At 830 nm the irradiation occurs on the borderline of the $^1\text{MLCT-LS}$ absorption band while at 647.1–676.4 nm or at 532 nm it is much around the maximum. Consequently, the bulk attenuation of the light intensity is lower at 830 nm than in the visible range where the opacity of the sample linked to the strong $^1\text{MLCT-LS}$ absorption prevents the light penetration. iii) The last comments concern the $T(\text{LIESST})$ experiment. From Fig. 7, it is clear that the shape of the $T(\text{LIESST})$ curves is more gradual for the *phase II* than for the *phase I*. The $T(\text{LIESST})$ experiment seems to be the mirror image of the thermal spin transition (Fig. 1). A similar comment has been recently given in the case of the $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series ($\text{bpp} = 2,6$ -bis(pyrazol-3-yl) pyridine) [19] exhibiting gradual and abrupt thermal spin transitions. In parallel, it is also interesting to note that the $T(\text{LIESST})$ value of the *phase II* is lower than that of the *phase I*. Basically it is expected that the $T(\text{LIESST})$ value decreases with increasing $T_{1/2}$, in agreement with the inverse-energy-gap law [14] and with the recently observed relation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ [18, 19]. However, the $T_{1/2}$ difference between both phases is only 28 K and certainly can not alone explain such drastic changes. Figure 8 shows a comparison of the relaxation kinetics recorded for both phases in the same time window.

3.3. $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ Relaxation

An analysis of the relaxation curves recorded for the *phase II* (Fig. 8a) shows that the kinetics can be satisfactorily fitted by using a single exponential. This behavior is, in fact, typical of a system exhibiting a weak cooperativity, as reflected by the gradual spin transition of the *phase II*. Figure 9a shows the plot of the

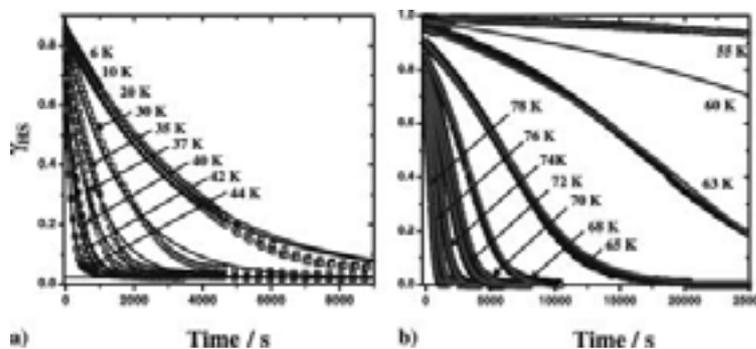


Fig. 8. Relaxation kinetics of the HS fraction vs. time at different temperatures. (a) *phase II*; (b) *phase I*. The solid lines represent the simulation obtained according to Eqs. (1) and (3)

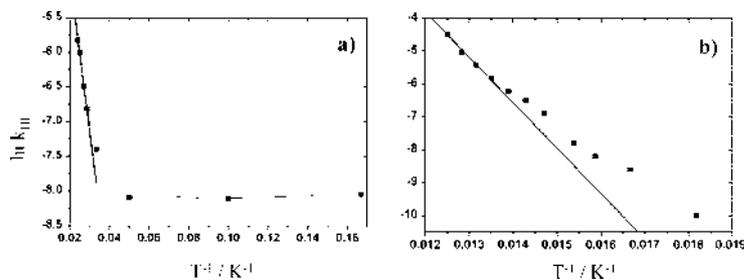


Fig. 9. Arrhenius plot of $\ln k_{HL}(T)$ vs. $1/T$ for *phase II* (a) and for the *phase I* (b)

logarithm of the rate constant as function of the inverse temperature. Below 20 K, the process is found nearly temperature independent in agreement with a quantum mechanical tunneling [13] and above 20 K, the relaxation curves follow an *Arrhenius* behavior which can be regarded as a tunneling from thermally populated vibrational levels of the HS state [14]. The deduced rate constant associated to the temperature independent domain, $k_{HL}(T \rightarrow 0)$, is estimated at $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The preexponential factor in the thermally activated region, $k_{\infty} = 0.6 \text{ s}^{-1}$, and the activation energy, $E_a = 150 \text{ cm}^{-1}$, are deduced from Eq. (1),

$$k_{HL}(T) = k_{\infty} \exp(E_a/k_B T) \quad (1)$$

Figure 8b shows the kinetics of the *phase I*. Below 55 K, the relaxation rates are so slow that a time dependence can not be correctly estimated. For instance, at 50 K the change in HS fraction is less than 6% within 10 hours. The HS \rightarrow LS relaxation kinetics becomes measurable in the time window of our SQUID setup in the 63–78 K temperature range. The most striking feature of these relaxation curves is the strong deviation from single exponential. This result perfectly agrees with the strong cooperativity of the *phase I*. In fact, it has been pointed out that elastic interactions in cooperative spin-crossover compounds act as an “internal” pressure in reason of the large difference in metal-ligand bond lengths between HS and LS states [8, 12, 30]. The height of the energy barrier is an increase (or a decrease) function of γ_{HS} (or γ_{LS}). In this self-acceleration process, the relaxation rate $k_{HL}^*(T, \gamma_{HS})$ depends exponentially on both γ_{HS} and T (Eqs. (2) and (3)), and $\alpha(T)$ is

the acceleration factor at a given temperature,

$$\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = -k_{\text{HL}}^* \gamma_{\text{HS}} \quad (2)$$

$$k_{\text{HL}}^*(T, \gamma_{\text{HS}}) = k_{\text{HL}}(T) \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{\text{HS}})] \quad (3)$$

A least-squares fit of the experimental data with $k_{\text{HL}}(T)$ and $\alpha(T)$ as free parameters is quite satisfactory. Figure 9b reports the plot of the logarithm of the rate constant, $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$, as function of the inverse temperature. Clearly, it is difficult to deduce the kinetic parameters (activation energy and preexponential factor) involved in the thermally activated region. The true values would be only obtained at higher temperatures, in the limit regime of the thermal activation [12, 13]. The straight line of $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$ vs. $1/T$ plot found in the 70–78 K region only gives access to the deduced apparent activation energy, $E_a = 1100 \text{ cm}^{-1}$, and the apparent preexponential factor, $k_\infty = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Obviously, these parameters, which are certainly underestimated, are already considerably higher than those obtained for the *phase II*.

Concerning the determination of the acceleration factor $\alpha(T)$, *Hauser* has pointed out that this parameter depends on $E_a^*/k_B T$ in the thermally activated region and reaches a limiting value, $\alpha(T \rightarrow 0)$ in the tunneling region [12]. E_a^* represents the additional activation energy linked to the cooperativity of the system. From our data, it is difficult to exactly deduce E_a^* and $\alpha(T \rightarrow 0)$. The various kinetics recorded on the 70–78 K region suggest that the magnitude of E_a^* should be in the range of 120 cm^{-1} . Therefore, by considering that the tunneling region acts until 40 K, the deduced limiting value $\alpha(T \rightarrow 0)$ is around 4.3. Note that the cooperativity parameter deduced from the photomagnetic data is lower than the magnitude obtained using the mean-field model proposed by *Slichter* and *Drickamer* [31] during the thermal spin transition ($\Gamma = 280 \text{ cm}^{-1}$ [32]).

An attempt to estimate the $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ parameter for the *phase I* may lead to erroneous results in view of the long lifetimes recorded at low temperature in the tunneling region. Nevertheless, if we consider in first approximation that the k_{HL} value extrapolated from the data recorded at 63 K, where a full relaxation occurs within 11 hours, represents the upper limit of the $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ rate constant, the deduced value is $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Interestingly, this rate constant, which may be an overestimation of the $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ value, is already lower than the rate constant recorded for the *phase II* ($3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). This value is also lower than the previously reported values for $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with $T_{1/2} = 140 \text{ K}$, and $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1.4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ with $T_{1/2} = 210 \text{ K}$ [33].

3.4. *T(LIESST) Simulation*

One way to test the validity of the various kinetic parameters, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, k_∞ , E_a and $\alpha(T)$, is to reproduce the *T(LIESST)* curve. In fact, this measurement is, at least within the investigated temperature domain, a global analysis which intrinsically reflects the effects of time, temperature and cooperativity. In a measurement of a *T(LIESST)* curve, the sample was first irradiated at 10 K, then without further

irradiation the temperature was slowly warmed at the rate of approximately 0.3 K min^{-1} . Rigorously, the temperature during a $T(\text{LIESST})$ measurement, in a SQUID cavity, is changed in 1 K steps. At each temperature T_i , the time for the signal acquisition is 60 s and the time to reach the next temperature is 120 s. In reality, it is difficult to reproduce the relaxation connected to the stabilization of the temperature. In a first approximation, we have decided to neglect this subtle effect and the relaxation is calculated at each temperature T_i during the global time of 180 s. The γ_{HS} fraction obtained after 180 s of relaxation at T_i is used as started value for the next temperature, T_{i+1} ; *i.e.* $(\gamma_{\text{HS}})_{t=180}^{T=T_i} = (\gamma_{\text{HS}})_{t=0}^{T=T_{i+1}}$.

Another important point in the simulation of the $T(\text{LIESST})$ curve is that such an experiment combines the relaxation of both the tunneling and the thermally activated regions. Rigorously, this imposes to use the theory of the non-adiabatic multi-phonon process in the strong vibronic coupling limit [13]. In a first approximation, we have assumed that the evolution of the HS fraction is just a summation of the two effects. In absence of any significant cooperative effects, as for the *phase II*, the time dependence of the HS fraction at the temperature T_i is given by Eq. (4). For a cooperative compound exhibiting sigmoidal relaxation curves, as encountered for the *phase I*, Eq. (5) can be used.

$$\left(\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} \right)_{T_i} = -\gamma_{\text{HS}} \{ k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) + k_{\infty} \exp(-E_a/k_B T_i) \} \quad (4)$$

$$\left(\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} \right)_{T_i} = -\gamma_{\text{HS}} \{ k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) + k_{\infty} \exp(-E_a/k_B T_i) \} \exp[\alpha(T_i)(1 - \gamma_{\text{HS}})] \quad (5)$$

The $T(\text{LIESST})$ curve is finally calculated by taking into account the anisotropy of the HS iron(II) ion in an octahedral surrounding. This phenomenon called zero-field splitting is associated to the spin-orbit coupling between the ground state and the excited state in a zero applied magnetic field. For an iron(II) ion in HS configuration, the $S = 2$ ground state is split into three levels. The magnetic contribution of each state is determined by their energy separation, D , and their thermal population [34]. For a powder sample, the $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{ZFS}}$ product associated to the zero-field splitting and the $\chi_{\text{M}}T$ of the $T(\text{LIESST})$ curve are, respectively, given by Eqs. (6) and (7),

$$(\chi_{\text{M}}T_i)_{\text{ZFS}} = \frac{\chi_{\text{M}}T_{i//} + 2\chi_{\text{M}}T_{i\perp}}{3} \quad (6)$$

$$\text{with } \chi_{\text{M}}T_{i//} = \frac{3}{4}g^2 \frac{e^{-D/k_B T_i} + 4e^{-4D/k_B T_i}}{1 + 2e^{-D/k_B T_i} + 2e^{-4D/k_B T_i}}$$

$$\text{and } \chi_{\text{M}}T_{i\perp} = \frac{1}{4}g^2 \frac{k_B T_i (9 - 7e^{-D/k_B T_i} - 2e^{-4D/k_B T_i})}{D (1 + 2e^{-D/k_B T_i} + 2e^{-4D/k_B T_i})}$$

$$\chi_{\text{M}}T_i = (\chi_{\text{M}}T_i)_{\text{ZFS}} \gamma_{\text{HS}}(t, T_i) \quad (7)$$

Figure 7 shows the calculated $T(\text{LIESST})$ curves of the two phases. The rate constant of the tunneling region, $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, the preexponential factor, k_{∞} , the activation energy of the thermally activated region, E_a , and the acceleration factor

$\alpha(T_i)$ used are those obtained from the experimental kinetics (see Section 3.3). The agreement with the experimental data is very good. The shape and the capacity of the compound to retain the light-induced HS information, estimated through the determination of the $T(\text{LIESST})$, are well described. Indirectly, this demonstrates the validity of our fitting procedure as well as our estimation of the various kinetics parameters, at least, in this temperature range. The relative importance of all these kinetics parameters on the $T(\text{LIESST})$ will be analyzed in Section 4. The last part of this Section 3 deals with the presentation of the light-induced thermal hysteresis.

3.5. Light-Induced Thermal Hysteresis

In 1998, it was reported that under permanent irradiation the *phase I* of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ complex displays a new kind of thermal hysteresis in the vicinity of the $T(\text{LIESST})$ temperature [17]. This phenomenon was named the Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH) [17]. Later on *Varret et al.* report a similar effect on the $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ system and a non-linear macroscopic master equation was proposed based on the competition between the constant photo-excitation and the self-accelerated thermal relaxation process [35].

The LITH phenomenon on the *phase I* of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ was originally observed with a Kr^+ Laser ($\lambda = 647.1\text{--}676.4\text{ nm}$) and only 20% of the light-induced HS state was populated [17]. Figure 10 displays the LITH loop obtained by irradiating the sample with a photodiode emitting at 830 nm. The sample was irradiated at 10 K until saturation of the magnetic signal, then under permanent irradiation the temperature was slowly warmed up to 100 K at the rate of 0.3 K min^{-1} and cooled back to 10 K at the rate of 0.2 K min^{-1} . In regard to the magnetic signal recorded at elevated temperatures, this experiment represents for

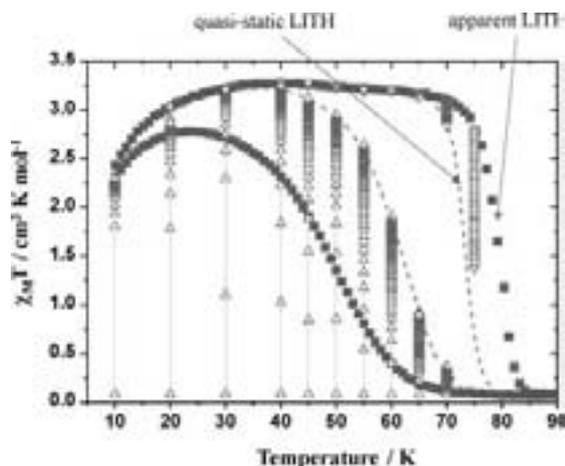


Fig. 10. Evolution of the $\chi_M T$ product vs. T of *phase I* under permanent irradiation at 830 nm (■) for a warming speed of 0.3 K min^{-1} and a cooling speed of 0.2 K min^{-1} . This gives the apparent LITH. (Δ) Irradiation at 820 nm of the LS state for different temperatures. (∇) Irradiation at 820 nm of the HS state for different temperatures. Each irradiation leads to a photostationary point which describes the quasi-static LITH (---)

the *phase I* the first LITH loop with quantitative photoconversion. Obviously, the steepness of the warming branch is higher than of the cooling branch. We call this thermal hysteresis the *apparent* LITH loop. The *real* LITH loop will be obtained by recording the hysteresis loop with an infinite time, that is, when the steady state between the population and the relaxation is achieved. Otherwise, we are dealing with a dynamic hysteresis.

In order to approach the final form of the *real* LITH loop, we have determined some photostationary points on both the warming and the cooling branches. The procedure used was the following:

- On the cooling branch, the sample in the dark was slowly cooled down to the given temperature, T_{h_v} . The sample was then irradiated and the $\chi_M T$ product was recorded. The experiment was stopped when the photostationary limit, equilibrium between population and depopulation, was reached. The temperature was finally warmed to 100 K and maintained at this temperature for 5 minutes to assure that any photoinduced HS fraction was erased. The T_{h_v} was alternatively fixed at 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, and 20 K.
- On the warming mode, the system was irradiated at 10 K until saturation, then warmed to T_{h_v} where a new photostationary point was recorded. The T_{h_v} was alternatively fixed at 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, and 70 K. Between each T_{h_v} , the temperature was maintained 5 minutes at 100 K in order to erase any photoinduced HS fraction, then the sample was irradiated at 10 K until reaching the photostationary limit.

Figure 10 collects the different photostationary points and the proposed profile of the *real* LITH curve. As expected, this loop is much more narrow than the *apparent* one, *i.e.* ~ 10 K broad as compared to the previous 35 K. It is interesting to note that the asymmetry character of the LITH loop remains. The cooling branch is much more gradual than the warming branch. Further work is currently in progress to understand this particular behavior. The influence of various parameters, such as light intensity, as absorption of the LS/HS states, have been recently analyzed [36, 37]. It appears to be clear that the cooperativity is at the origin of the LITH phenomenon. This point is particularly well illustrated by the absence of the LITH effect in the *phase II* of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound. The photomagnetic signals recorded during the warming and the cooling modes are very similar.

4. Comparative Analysis of the Kinetic Parameters Involved in the *Phases I* and *II*

4.1. Cooperative Effects

Figure 11a reports the calculated $T(\text{LIESST})$ curves by using the kinetic parameters of the *phase I* as function of the additional activation energy associated to the cooperativity, E_a^* . Clearly, the shape of the $T(\text{LIESST})$ curve becomes more gradual as the cooperativity decreases. This behavior agrees with the experimental data recorded for the *phases I* and *II*. The $T(\text{LIESST})$ curve was found to be gradual for the weakly cooperative *phase II* and abrupt in the case of *phase I*.

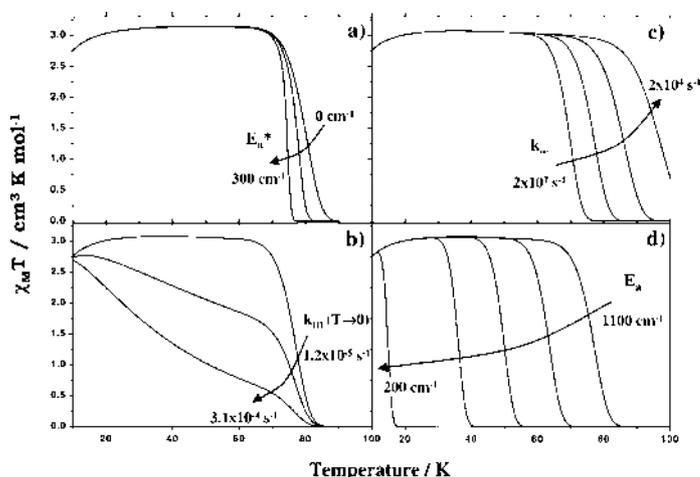


Fig. 11. Influence of the kinetics parameters on the $T(\text{LIESST})$ curve. (a) Variation of E_a^* ; 0, 120, and 300 cm^{-1} . (b) Variation of $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$; $1.2 \cdot 10^{-5}$, $1.2 \cdot 10^{-4}$, and $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. (c) Variation of k_∞ ; $2 \cdot 10^7$, $2 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^5$, and $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. (d) Variation of E_a ; 1100, 900, 700, 500, and 200 cm^{-1}

From Figure 11a, it can also be noticed that the calculated $T(\text{LIESST})$ value is predicted to slightly increase when the cooperativity is reduced. This effect is linked to the increase of the height of the activation energy for a given HS fraction in Eq. (5) when E_a^* is reduced. Obviously, experimental data are inverse. The $T(\text{LIESST})$ value was clearly higher for the cooperative *phase I* than for the weakly cooperative *phase II*, suggesting that the main difference between the $T(\text{LIESST})$ values of *both phases* is not linked to a cooperativity effect. This finding is in line with the experimental results obtained from the comparison of a series of $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds, where independently to the cooperativity, the photomagnetic properties are found to follow the $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ law with $T_0 = 150$ [19].

4.2. Tunneling and Thermally Activated Regions

It is now well established that the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ relaxation in general is determined by a nearly temperature-independent tunneling rate at low temperatures and an activated behavior at elevated temperatures. On the basis of a comparison between the photomagnetic properties of diluted SC compounds, *Hauser et al.* have shown that the magnitude of the low temperature tunneling rates as well as the activated region can be understood in terms of nonadiabatic multiphonon relaxation [33]. Figure 11b shows the influence of $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ on the $T(\text{LIESST})$ curve by using the kinetics parameters of the *phase I* with a cooperative factor fixed at zero. Interestingly, from the values of the *phase I* ($k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) and of the *phase II* ($3.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), the shape of the $T(\text{LIESST})$ curve becomes more gradual as experimentally observed. Nevertheless, the $T(\text{LIESST})$ value, defined by the minimum in the derivative of the $\chi_M T$ vs. T plot, remains around 78 K. In the temperature-independent region, the decrease of the $T(\text{LIESST})$ curve is, in fact, relative to the $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ constant and the derivative of the $\chi_M T$ vs. T plot gives a straight line. The minimum in the derivative of the $\chi_M T$ vs. T plot occurs only in the vicinity of the thermally activated region.

Figures 11c and 11d report the influence of the parameters of the thermally activated region on the $T(\text{LIESST})$ curve. A decrease of the preexponential factor, k_∞ , increases the stabilization of the photoinduced HS fraction and rises the $T(\text{LIESST})$ value. This tendency is opposite to the experimental data and suggests that the change of the preexponential factor between the *phase I* ($2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) and the *phase II* (0.6 s^{-1}) can not explain the decrease of the $T(\text{LIESST})$ value. The role of the activation energy seems to be, in contrary, more important. A change between 1100 cm^{-1} to 200 cm^{-1} dramatically reduces the $T(\text{LIESST})$ value. At 200 cm^{-1} , the $T(\text{LIESST})$ value is in the expected region experimentally recorded for the *phase II*.

These results suggest that the main differences between the photomagnetic properties of the two phases are linked to the thermally activation energy. From a structural point of view, it is difficult to attribute the increase of the activation energy to a given modification of the FeN_6 core. Between both phases, the distortion of the octahedron is very similar and the crystal packing is also very close. The main difference seems to be the average of the bond lengths between the HS and the LS states which are higher for the *phase I* ($\Delta r = 0.218 \text{ \AA}$) than for the *phase II* (0.200 \AA). Such a change is, in fact, consistent with the decrease of the activation energy on going from *phase I* (1100 cm^{-1}) to *phase II* (150 cm^{-1}) as well as to the observed increase of the tunneling rate constant, *i.e.* $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for *I* instead of $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for *II*.

5. Conclusions

The study of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound has shown the importance of the intense ${}^1\text{MLCT-LS}$ electronic transition in the photomagnetic experiments. The strong opacity of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound in the visible range imposes to perform the photomagnetic experiments at the tail of the ${}^1\text{MLCT-LS}$ absorption band. Otherwise incomplete photoconversion may occur due to a bulk attenuation of light intensity. At 10 K, it was shown that light irradiation with a diode laser emitting at 830 nm induced an almost quantitative conversion to the HS state. A complete LITH loop has been described for the *phase I* of the $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compound. The various kinetic parameters involved in the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ relaxation have been determined and used to simulate the $T(\text{LIESST})$ experiments. The influence of the cooperativity, of the tunneling and of the thermally activated kinetics parameters on the capacity of a compound to retain the metastable HS information, *i.e.* $T(\text{LIESST})$ value, have been discussed.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network “Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)”, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199 and from the ESF “Network Molecular Magnets” program.

References

- [1] Balzani V, Credi A, Raymo FM, Stoddart JF (2000) *Angew Chem Int Ed* **39**: 3348
- [2] Cambi L, Szegő L, Cassano A (1931) *Accd Naz Lincei* **13**: 809
- [3] Baker WA, Bobonich HM (1964) *Inorg Chem* **3**: 1184

- [4] König E (1968) *Coord Chem Rev* **3**: 471
- [5] Goodwin HA (1976) *Coord Chem Rev* **18**: 293
- [6] Gütllich P (1981) *Struct Bonding (Berlin)* **44**: 83
- [7] Kahn O, Kröber J, Jay C (1992) *Adv Mater* **4**: 718
- [8] Gütllich P, Hauser A, Spiering H (1994) *Angew Chem Int Ed Engl* **33**: 2024
- [9] Decurtins S, Gütllich P, Köhler CP, Spiering H, Hauser A (1984) *Chem Phys Lett* **105**: 1
- [10] Hauser A (1986) *Chem Phys Lett* **124**: 543
- [11] Gütllich P, Garcia Y, Woike T (2001) *Coord Chem Rev* **219**: 839
- [12] Hauser A, Jetic J, Romstedt H, Hinek R, Spiering H (1999) *Coord Chem Rev* **190–192**: 471
- [13] Bukhs E, Navon G, Bixon M, Jortner J (1980) *J Am Chem Soc* **102**: 2918
- [14] Hauser A (1991) *Coord Chem Rev* **111**: 275
- [15] Buchen Th, Gütllich P, Goodwin HA (1994) *Inorg Chem* **33**: 4573
- [16] Hayami S, Gu ZZ, Einaga Y, Kobayasi Y, Ishikawa Y, Yamada Y, Fujishima A, Sato O (2001) *Inorg Chem* **40**: 3240
- [17] Létard J-F, Guionneau P, Rabardel L, Howard JAK, Goeta AE, Chasseau D, Kahn O (1998) *Inorg Chem* **37**: 4432
- [18] Létard J-F, Capes O, Chastanet G, Moliner N, Létard S, Real JA, Kahn O (1999) *Chem Phys Lett* **313**: 115
- [19] Marcen S, Lecren L, Capes L, Goodwin HA, Létard J-F (2002) *Chem Phys Lett* **358**: 87
- [20] Létard J-F, Montant S, Guionneau P, Martin P, Le Calvez A, Freysz E, Chasseau D, Lapouyade R, Kahn O (1997) *Chem Commun* 745
- [21] Létard J-F, Daubric H, Cantin C, Kliava J, Bouhedja YA, Nguyen O, Kahn O (1999) *Mol Cryst and Liq Cryst* **335**: 495
- [22] Ksenofontov V, Levchenko G, Spiering H, Gütllich P, Létard J-F, Bouhedja Y, Kahn O (1998) *Chem Phys Lett* **294**: 545
- [23] Daubric H, Kliava J, Guionneau P, Chasseau D, Létard J-F, Kahn O (2000) *J Phys Condens Mater* **12**: 5481
- [24] Guionneau P, Létard J-F, Yufit DS, Chasseau D, Bravic G, Goeta AE, Howard JAK, Kahn O (1999) *J Mater Chem* **9**: 985
- [25] Guionneau P, Brigouleix C, Barrans Y, Goeta AE, Létard J-F, Howard JAK, Gaultier J, Chasseau D (2001) *CR Acad Sci Paris, Chemistry* **4**: 161
- [26] Guionneau P, Marchivie M, Bravic G, Létard JF, Chasseau D (2002) *J Mater Chem* **12**: 2546
- [27] Marchivie M, Guionneau P, Létard JF, Chasseau D, submitted to *Acta Cryst B*
- [28] Ferguson J, Herren F (1982) *Chem Phys Lett* **89**: 371
- [29] Hauser A, Adler J, Gütllich P (1988) *Chem Phys Lett* **152**: 468
- [30] Gütllich P, Spiering H, Hauser A (1999) *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, In: Solomon EI, Lever ABP (eds) Vol II, Wiley, New York, p 575
- [31] Slichter CP, Drickamer HG (1972) *J Chem Phys* **56**: 2142
- [32] Capes L, Létard J-F, Kahn O (2000) *Chem Eur* **6**: 2246
- [33] Hauser A, Vef A, Adler P (1991) *J Chem Phys* **95**: 8710
- [34] Kahn O (1993) *Molecular Magnetism*, VCH: New York
- [35] Desaix A, Roubeau O, Jetic J, Haasnoot JG, Boukheddaden K, Codjovi E, Linares J, Noguès N, Varret F (1998) *Eur Phys J B* **6**: 183
- [36] Enachescu C, Constant-Machado H, Codjovi E, Linares J, Boukheddaden K, Varret F (2001) *J Phys Chem Solids* **62**: 1409
- [37] Jetic J, Matsarski M, Hauser A, Goujon A, Codjovi E, Linares J, Varret F (2001) *Polyhedron* **20**: 1599

Photomagnétisme de complexes du Fe(II) à ligands polydentes.
Enrichissement d'une base de données.

Résumé :

Ce travail porte sur les transitions de spin thermiques et photomagnétiques de complexes de fer (II). L'objectif principal est de mieux cerner les paramètres moléculaires influençant les transitions de spin photoinduites.

La synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de plusieurs familles de complexes à bases de ligands azotés ont été réalisées. L'analyse de l'ensemble des propriétés photomagnétiques a permis de valider la relation entre T(LIESST) et $T_{1/2}$ et suggère que la denticité du ligand est un facteur prépondérant dans les processus de relaxation.

Mots clés : Photomagnétisme, Transition de spin, Commutation moléculaire, Chimie de coordination.

Photomagnetism of Fe(II) complexes based on polydentate ligands. A data
base enrichment.

Summary:

This work deals with the thermally and light-induced spin crossover phenomenon encountered in iron (II) complexes. The main goal concerns the identification of the keys parameters affecting the photoinduced HS \rightarrow LS relaxation.

The synthesis and the study of the magnetic properties have been achieved for a large number of iron (II) complexes involving nitrogen ligands. The analysis of this database has definitively probed the relation between T(LIESST) and $T_{1/2}$. This also suggests that the denticity of the ligand is one of the crucial factors for controlling the relaxation process.

Keywords: Photomagnetism, Spin crossover, Molecular switch, Coordination chemistry.